

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Практикум курса “Химия элементов (с основами качественного анализа)”.

Практические работы по курсу “Химия элементов (с основами качественного анализа)” выполняется студентами 1-го курса ВКНМ в первом (начиная с 11-ой недели) и втором семестре (8 часов в неделю). Целью данного практикума является отработка навыков получения, выделения и очистки неорганических соединений, а также исследования их свойств. Временная последовательность выполнения синтетических работ соответствует последовательности изложения теоретического материала: в первом семестре рассматривается химия неметаллов (р-элементов), во втором - химия металлов (s- и d-элементов). В конце первого семестра студенты знакомятся с основами качественного анализа анионов, а во втором семестре рассматриваются I, II и III аналитические группы катионов.

Для рейтинговой оценки работы студенты выполняют синтезы шести соединений элементов разных групп по методикам наиболее распространенных руководств по неорганическому синтезу (в соответствии с приводимым списком [4-9]). Методики приведены в той форме, в какой они представлены в исходных руководствах. Дополнения и комментарии приведены по тексту курсивом.

Для полученного соединения рекомендуется провести химические реакции, характеризующие свойства данного соединения, доказать чистоту полученного продукта. При выполнении синтеза студенты могут исследовать свойства исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов синтеза. Полученные препараты могут быть использованы в выполнении дальнейших работ. Количество исходных реактивов, а соответственно, используемая посуда и оборудование, определяется студентом, исходя из целей и задач конкретного синтеза .

Выполненная работа оценивается после предоставления письменного отчета в рабочем журнале.

Для интерпретации полученных результатов (или предварительного моделирования) можно воспользоваться программами “Приложения”. Моделирование результатов кислотно-основного титрования — “**titr**”, электронных спектров — “**SPECTRA**”.

Использованная и рекомендуемая литература.

1. Справочник химика. (Второе издание). “Химия”, Москва, Ленинград, 1965 (т.1 - строение неорганических соединений, т.2 - свойства неорганических соединений, т.3 - растворимость, температурная зависимость растворимости, равновесные гидратные фазы.)
2. Справочник по растворимости, т.1 (книга 1 и 2), издательство АН СССР, Москва, ленинград, 1962.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов (справочник), “Наука”, Ленинград.
4. Руководство по неорганическому синтезу (под редакцией Г.Брауэра), (в шести томах), “Мир”, Москва, 1985.
5. Ю.В.Корякин, И.И.Ангелов. Чистые химические вещества (руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов). Москва, “Химия”, 1974.
6. Практикум по неорганической химии (под ред.В.П.Зломанова), изд-во МГУ, 1994.
7. И.Г.Горичев, Б.Е.Зайцев, Н.А.Киприянов, Р.Г.Ключников, Д.Н.Громов, “Руководство по неорганическому синтезу”, Москва, “Химия”, 1997.
8. В.Ф.Тикавый, Т.П.Адамович, Г.И.Васильева, А.Р.Улазова, “Практикум по неорганической химии”, изд.”Вышэйшая школа”, Минск, 1969.

9. Ф.М.Рапопорт, А.А.Ильинская, “Лабораторные методы получения чистых газов”, “Госхимиздат”, М., 1963.

Оглавление

Первый семестр

1.1. Галогены

- 1.1.1. *Хлоргидрат. Исследование равновесия хлор - вода.*
- 1.1.2. *Получение брома . Равновесие бром - вода.*
- 1.1.3. Получение хлората калия.
- 1.1.4. *Получение иодата калия.* [8] с. 180.
- 1.1.5. Получение кислого иодата калия $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$. [5] с.130-131.
- 1.1.6. Получение бромата калия. [6] с. 91-92.
- 1.1.7. Получение периодата калия KIO_4 . [5] с. 131-132.
- 1.1.8. Получение дигидрата тетрахлориодата калия. [6] с. 94-95.
- 1.1.9. Получение хлороводорода. [4] т.2, с. 331-332.
- 1.1.10. Получение бромоводорода. [4] т.2, с. 332-335.
- 1.1.11. Получение иодоводорода. [4] т.2, с.335-337.
- 1.1.12. Получение хлорида иода (I), хлорида иода (III). [4] т.2, с.339-341.

1.2.Кислород, сера, селен, теллур.

- 1.2.1.Получение пероксида водорода. [6] стр75.
- 1.2.2. Получение тиосульфата натрия. [6] с.99 - 100.
- 1.2.3. Дитионат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [4] т.2, с.432-433.
- 1.2.4. $\text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{SO}_3$. (Переработка отходов после получения SO_2 , HCl)
- 1.2.5. Получение пиросернистокислого калия (калий метабисульфит) [5]с.135-136.
- 1.2.6. Получение кристаллического PbS . [4] т.3, с.845.
- 1.2.7. Получение кристаллического CdS . ("Chem. Educ.")

1.3.Азот.

- 1.3.1. Получение азотной кислоты из селитры. [6] с. 116.
- 1.3.2. Получение сульфата гидразина . [6] с.121-122.
- 1.3.3. Получение нирозилхлорида (гексахлоростанната нитрозила). [6] с.125.
- 1.3.4. *Термическое разложение нитратов.*
- 1.3.5. Натрий азотистокислый (натрий нитрит). [5] с. 245.

1.4.Фосфор.

- 1.4.1. Получение трибромид фосфора. [6] с.140-141.
- 1.4.2. Получение и разделение три- и пентахлоридов фосфора. [6] с.138.
- 1.4.3. Получение оксихлорида фосфора. [6] с.136.
- 1.4.4. Получение соли Грэма . [6] т. 2, с. 577-578.

1.5.Сурьма, висмут.

- 1.5.1. Получение трихлорида сурьмы SbCl_3 . [4] т.2, 631, 633.
- 1.5.2. Пентахлорид сурьмы SbCl_5 . [4] т.2, с.632, 634.

- 1.5.3. Получение иодида сурьмы (III) (SbI_3). [6] с. 145-146.
1.5.4. Триоксовисмутат (V) натрия $\text{NaBiO}_3 \cdot \text{aq}$. [4] т.2, с.649.

1.6. Углерод, кремний, олово, свинец.

- 1.6.1. Получение цианата калия KCNO . ("Inorganic Syntheses", v.2, p.87)
1.6.2. Получение циануровой кислоты $(\text{CONH})_3$. [4] т.3, с.694.
1.6.3. Получение кристаллического кремния. [4] т.3, с.714.
1.6.4. Получение хлорида олова (IV) SnCl_4 . [4] т.3, с.820-822.
1.6.5. Получение гексахлоп्लомбата аммония. [6] с. 159.
1.6.6. Оксид свинца (II, IV), кристаллический Pb_3O_4 . [4] т.3, с. 841.
1.6.7. Получение кристаллического PbS . [4] т.3, с.845.
1.6.8. Сульфид олова (II), кристаллический SnS . [4] с. 3, с.829.
1.6.9. Иодид олова (II) SnI_2 . [4] т.3, с. 824-825.
1.6.10. Иодид олова (IV) SnI_4 . [4] т.3, с. 825.

1.7. Бор.

- 1.7.1. Борид алюминия AlB_{12} . [4] т.3, с. 856-857.
1.7.2. Нитрид бора BN . [4] т.3, с.873.
1.7.3. Фосфат бора BPO_4 . [4] т.3, с.879.

Второй семестр

2.1. Щелочные металлы.

- 2.1.1. Получение гидрокарбоната натрия. [6] с. 167.
2.1.2. Получение гидроксида натрия из карбоната натрия. [6] с.166.
2.1.3. *Малорастворимые соли щелочных металлов.* [6] с.167.

2.2. Магний, щелочноземельные металлы.

- 2.2.1. Основной карбонат магния, карбонат магния. [6] с.176, [5] с.220.
2.2.2. Перевод сульфата бария в растворимые соединения. [6] с.183.
2.2.3. *Сульфаты щелочноземельных металлов.*
2.2.4. *Получение кристаллических модификаций карбоната кальция.*

2.3. Алюминий.

- 2.3.1. *Основной сульфат алюминия (со структурой Кеггина)*
 $\text{Na}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4$ (Acta Chim.Scand., 1960, v.19, p.769-897).
2.3.2. *Безводный хлорид алюминия AlCl_3 . (NaAlCl_4).* [4] т.3, с.893-894, 896- 897.
2.3.3. $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Inorg.Synth. v.1, p.36.
2.3.4. *Ацетилацетонат алюминия*. [4] т.3, с.912, Inorg.Synth. v.2, p.36.

2.4. Титан.

- 2.4.1. Тетрахлорид титана. ($\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TiCl}_6 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$). [6] с.191-192.
2.4.2. $[\text{TiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.4.3. $K_3[Ti(C_2O_4)_3(H_2O)] \cdot nH_2O$. Acta Chim.Inorg.174 (2)205-208(1990).

2.5. Ванадий..

2.5.1. Тетрахлорид ванадия. ($V_2O_5 \rightarrow V \rightarrow VCl_4 \rightarrow VCl_3 \cdot L$) [6] с.195, 197.

2.5.2. $VOCl_3$ (гидролиз, pH-метрическое титрование продуктов гидролиза). [6] с.196.

2.5.3. Гексагидрат хлорида ванадия (III). $[VCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 3H_2O$.

2.5.2. $K_3[V(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

2.5.5. Триванадат калия KV_3O_8 . [4] т.6, с.1892.

2.6. Хром, молибден, вольфрам.

2.6.1. Получение хромкалиевых (хромаммониевых) квасцов. [6] с.202.

2.6.2. Получение триоксалатохрома (III) калия. [6] с.208.

2.6.3. Хлорид гексааквахрома (III) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. [4] т.5, с.1586-1587.

2.6.4. Хлорид пентааквахлорохрома (III) $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$. [4] т.5, с.1588.

2.6.4. Хлорид дихлоротетрааквахрома (III) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. [7] с.315.

2.6.7. Тетратиоцианатодиаминоксидхромат (III) аммония $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ (Тетрароданоминоксидхромат(III) аммония, соль Рейнеке). [4] т.5, с.1619.

2.6.8.Октамолибдат аммония $(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot nH_2O$. [4] т.6, с.1894.

2.6.9. Мета -12-вольфрамат натрия $Na_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 21H_2O$. [4] т.6, с.1895.

2.6.10. 12-Вольфрамат натрия $Na_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 27H_2O$. [4] т.6, с.1894.

2.6.11. Оксопентахлормолибдат (V) аммония $(NH_4)_2[MoOCl_5]$. [4] т.5, с.1649.

2.6.12. Гексахлормолибдат (IV) аммония $(NH_4)_2[MoCl_6]$.

2.6.13. Пентахлороаквамолибдат (III) аммония $(NH_4)_2[MoCl_5(H_2O)]$. [4] т.5, с.1643.

2.6.14. Получение гексахлормолибдата (III) аммония.

2.6.15. а) $(NH_4)_3[Mo_2Cl_9]$. Ж. неорг. химии, т.33, с.525-527.

2.6.16. Хлорид молибденила MoO_2Cl_2 .

2.6.17. 6-Молибдохромат (III) аммония $(NH_4)_3[CrMo_6O_{24}H_6] \cdot nH_2O$ ($n = 4 - 7$). [4] т.6, с.1901.

2.7. Марганец

2.7.1. Манганат (VI) калия K_2MnO_4 . [4] т.5, с.1687.

2.7.2. Хлорид калия-марганца (III) K_2MnCl_5 . [4] т.5, с.1689.

2.7.3. 9-Молибдоманганат (IV) аммония $(NH_4)_6(MnMo_9O_{32}) \cdot 6H_2O$. [4] т.6, с.1905.

2.7.4. 13-Ванадоманганат (IV) калия $K_7(MnV_{13}O_{38}) \cdot 18H_2O$. [4] т.6, с.1908.

2.7.5. Получение тригидрата триоксалатоманганата (III) калия $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. [6] с.224-225.

2.8. Железо, кобальт, никель.

2.8.1. Приготовление безводного $FeCl_3$. [5] с. 108-109.

2.8.2. Получение соли Мора. [6] с.228.

- 2.8.3. $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.
- 2.8.4. 6-Молибдоферрат (III) аммония $(NH_4)_3(FeMo_6O_{24}H_6) \cdot nH_2O$ ($n=5-10$) [4] т.6, с. 1903-1904.
- 2.8.5. Хлорид гексаамминкобальта (III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. [4] т.5, с.1778.
- 2.8.6. Получение пентаамминхлорокобальта (III) хлорида $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.
- 2.8.7. Гексанитритокобальтат(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. [4] т.5, с.1786.
- 2.8.8. Иодид гексаамминокобальтат (II) $[Co(NH_3)_6]I_2$. [4] т.5, с.1779.
- 2.8.9. 6-Молибдокобальтат (III) натрия $Na_3(CoMo_6O_{24}H_6) \cdot 8H_2O$. [4] т.6, с.1904. (Структура Андерсена).
- 2.8.10. Молибдодикобальтат (III) аммония $(NH_4)_6(Co_2Mo_{10}O_{30}) \cdot 10H_2O$. [4] т.6, с.1906.
- 2.8.11. Получение гексаамминникель (II) хлорида. [6] с.234.
- 2.8.12. Ортопериодат никеля-натрия $NaNiO_6 \cdot H_2O$. [4] т.5, с.1791.
- 2.8.13. 9-Молибдоникколат (IV) аммония $(NH_4)_6(NiMo_9O_{32}) \cdot 6,5H_2O$. [4] т.6, с.1906.

2.9. Медь, цинк, кадмий.

- 2.9.1. Галогениды меди (I). [6] с. 239.
- 2.9.2. Получение комплексной аммиачной соли меди (II). [6] с.240.
- 2.9.3. Гидроксид тетраамминмеди (II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. [7] с. 318.
- 2.9.4. Диоксалатокупрат (II) калия, дигидрат $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$. [4] т.4, с.1082.
- 2.9.5. Карбонат цинка $ZnCO_3$. [4] т.4, с.1127.
- 2.9.6. Ацетат-оксид цинка $Zn_4O(CH_3COO)_6$. [4] т.4, с.1128.
- 2.9.7. Гидроксид цинка ϵ - $Zn(OH)_2$. [4] т.4, с.1118.
- 2.9.8. Гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$. [4] т.4, с.1135.
- 2.9.9. Карбонат кадмия $CdCO_3$. [4] т.4, с.1141-1142.
- 2.9.10. Аммиакаты кадмия.

Использованная и рекомендуемая литература.

1. Справочник химика. (Второе издание). "Химия", Москва, Ленинград, 1965 (т.1 - строение неорганических соединений, т.2 - свойства неорганических соединений, т.3 - растворимость, температурная зависимость растворимости, равновесные гидратные фазы.)
2. Справочник по растворимости, т.1 (книга 1 и 2), издательство АН СССР, Москва, Ленинград, 1962.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов (справочник), "Наука", Ленинград.
4. Руководство по неорганическому синтезу (под редакцией Г.Брауэра), (в шести томах), "Мир", Москва, 1985.
5. Ю.В.Корякин, И.И.Ангелов. Чистые химические вещества (руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов). Москва, "Химия", 1974.

6. Практикум по неорганической химии (под ред. В.П. Зломанова), изд-во МГУ, 1994.
7. И.Г. Горичев, Б.Е. Зайцев, Н.А. Киприянов, Р.Г. Ключников, Д.Н. Громов, "Руководство по неорганическому синтезу", Москва, "Химия", 1997.
8. В.Ф. Тикавый, Т.П. Адамович, Г.И. Васильева, А.Р. Улазова, "Практикум по неорганической химии", изд. "Вышэйшая школа", Минск, 1969.
9. Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская, "Лабораторные методы получения чистых газов", "Госхимиздат", М., 1963.

Первый семестр.

1.1. Галогены

1.1.1. Хлоргидрат. Исследование равновесия хлор - вода.

1.Получение хлоргидрата.

Для получения хлоргидрата необходимо насыщать очищенным (от хлороводорода) хлором охлажденную $\sim 0^{\circ}\text{C}$ дистиллированную воду. Хлоргидрат желто-зеленых неограниченных кристаллов (в основном в виде пены над водой). Насыщение проводить **под тягой**. Хлор можно получать при взаимодействии перманганата калия с соляной кислотой (перманганат необходимо предварительно тщательно растереть в ступке, пересыпав в колбу увлажнить водой) аналогично [6] с. 77. Для очистки хлора от аэрозолей поместить в выходную трубку колбы Вюрца неплотный ватный тампон, для очистки от хлороводорода обе промывалки заполнить водой. Сушить хлор в данном случае не нужно. Выходное отверстие сосуда, в котором проводится насыщение (пробирка, колба) уплотнить ватным тампоном.

Полученной взеси довести до комнатной температуры (можно в водяной бане). Образовавшийся раствор хлора можно использовать для дальнейшей работы. **Концентрированный раствор из-под тяги не выносить.**

Дальнейшую работу можно выполнять аналогично работе 1.1.2.

1.1.2. Получение брома . Равновесие бром - вода.

1. Получение брома.

2. Определение константы равновесия бром - вода (определение растворимости брома в воде).

3. Температурная зависимость константы равновесия.

4. Концентрационная зависимость. Добавление (связывание) одноименного иона (бромид-иона).

5. Определение pH-зависимости окислительно-восстановительного потенциала.

1. Получение брома.

Получение брома можно проводить аналогично [6] стр.80, заменив реактивы. Для синтеза лучше использовать бромид калия, в качестве окислителя - дихромат калия в сернокислой среде. После отгонки брома необходимо проверить (индикаторной бумажкой) кислотность отогнанной воды.

2. Определение константы равновесия бром - вода (определение растворимости брома в воде).

Для выполнения работы необходимо приготовить свежую бромную воду. В колбу с дистиллированной водой добавить полученный бром в небольшом избытке по отношению к насыщенному раствору при комнатной температуре (растворимость брома в воде при комнатной температуре - ?), закрыть колбу притертой пробкой, перемешать и оставить на ночь (лучше оставлять в темном месте).

Для определения концентрации полученного раствора необходимо **под тягой** (!) отобрать аликвоту бромной воды (объем аликвоты можно рассчитать, исходя из концентрации тиосульфата натрия) и перенести в колбу для титрования, в которую предварительно был налит раствор иодида калия, взятый в трехкратном избытке. Полученный раствор оттитровать стандартным раствором тиосульфата натрия, добавляя раствор крахмала в точке эквивалентности.

Из исходной бромной воды, отбирая различные объемы мерной пипеткой и перенося в мерные колбы, можно получить растворы брома разной концентрации. Измеряя значения pH растворов, можно получить величины констант равновесия диспропорционирования брома в воде при разных значениях концентрации брома в воде (необходимо учитывать значения констант диссоциации продуктов диспропорционирования брома).

3. Температурная зависимость константы равновесия.

Для определения температурной зависимости константы равновесия выбирается один из растворов используемой серии (выбор определяется по значениям pH растворов, определенных в предыдущих измерениях) и проводят измерения pH раствора в зависимости от температуры, охлаждая стакан с раствором в кристаллизаторе со льдом (и водой). При измерениях pH не забывайте вводить поправку на температуру измеряемого раствора. Для подтверждения установления равновесия измерения лучше провести как в режиме охлаждения, так и нагрева. Из полученных данных рассчитываются значения констант равновесия, а по ним определяется значение энтальпии процесса диспропорционирования.

4. Концентрационная зависимость. Добавление (связывание) одноименного иона.

Для проведения этой серии измерений удобнее воспользоваться раствором максимальной концентрации бромной воды в случае добавления раствора бромида калия и средней концентрации при добавлении раствора нитрата серебра. К известному количеству (определенному объему) бромной воды добавляется определенный объем раствора бромида калия (нитрата серебра) после перемешивания (установления равновесия) измеряется значение pH раствора, до тех пор, пока оно не будет оставаться практически постоянным при добавлении очередной порции раствора. Из полученных данных можно определить показатель степени бромид-иона в константе равновесия (заранее оцените необходимость использования произведения растворимости бромида серебра в расчетах, возможность выпадения осадка бромата серебра).

5. Определение pH -зависимости окислительно-восстановительного потенциала.

Графитовый электрод присоединяется к переходному мостику pH -метра в гнездо с маркировкой "пл", измерения значения потенциала проводят в положении переключателя "пл", а измерения pH в положении "ст" (для pH -

метра рН-340). Переключатель рода работы в положении "+mV" или "-mV". Значение потенциала хлорсеребряного электрода, относительно которого проводятся измерения составляет +0,222 в. Варьируя рН, добавлением по каплям раствора щелочи или кислоты, определяется зависимость потенциала системы от концентрации водородных ионов в растворе. Полученные данные удобнее всего обрабатывать графически. Рассчитайте исходя из полученных данных стандартные электродные потенциалы пар: бром — бромид-ион; бромид-ион — бромат-ион. Сравните полученные значения со справочными данными. Как из полученных данных определить какому равновесию бромат — бромид или гипобромид — бромид соответствуют полученные экспериментальные значения? Будут ли отличаться результаты в эксперименте при более низкой температуре?

Аналогичную работу можно выполнить, используя вместо бромной воды хлорную воду (свежеполученную, например, в синтезе хлоргидрата).

1.1.3. Получение хлората калия.

1. Получение бертолетовой соли. [6] с. 87.

Способ 1. (Опыт проводить под тягой, надеть очки!) Налить в стакан 15 — 20 мл 50%-го раствора гидроксида калия, нагреть его до 70—80 °С и пропустить ток хлора, свободного от хлорида водорода. К выходному отверстию газоотводной трубки присоединить маленькую воронку, широкая часть которой должна слегка прикасаться к нагретому раствору гидроксида калия. Следить за тем, чтобы отверстие газоотводной трубки не забивалось получающимися солями. Хлорирование прекратить через 30 мин. Написать уравнение реакции. Как убедиться, что реакция завершилась? Выделившиеся кристаллы отфильтровать на воронке с фильтрующим дном, а затем перекристаллизовать соль из минимального количества горячей воды. Рассмотреть форму кристаллов под микроскопом. Как доказать, что полученная вещество является бертолетовой солью?

Можно попробовать получать бертолетову соль пропусканием в раствор смеси карбонатов натрия и калия (в мольном соотношении 5 : 1) газообразного хлора при нагревании раствора (выше 60 °С). Концентрацию раствора можно подобрать так, чтобы из него кристаллизовался только хлорат калия, а хлорид натрия оставался в растворе.

Способ 2. Получение хлората калия из хлорной извести.

В 200-300 мл воды растворяют 29 г карбоната натрия, раствор нагревают почти до кипения и вносят в него порциями 40 г хлорной извести. После внесения хлорной извести суспензию продолжают нагревать еще 30 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры. Основное количество раствора отделяют декантацией. Для снижения щелочности полученного раствора через него пропускают углекислый газ. При образовании осадка проводят дополнительное фильтрование. К полученному раствору добавляют раствор 10 г гидроксида калия в 10-15 мл воды. Раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до 1/3 первоначального объема, охлаждают. Откристаллизовавшийся продукт отделяют на стеклянном фильтре. Для очистки хлората калия проводится перекристаллизация.

Для полученного продукта можно определить рН-зависимость потенциала в щелочной области (рН-метр рН-340 с подсоединенным графитовым электродом), рассчитать значения стандартных потенциалов.

1.1.4. Получение иодата калия. [8] с. 180.

Добавляют в горячий 15%-ный раствор марганцевокислого калия при постоянном перемешивании порциями рассчитанное количество мелкорастертого иода. Смесь осторожно кипятят до окончания реакции (как определить ее конец ?) и дают отстояться, а затем фильтруют через стеклянный фильтр (№ 3—4) при пониженном давлении. Фильтрат выпаривают на водяной

бане досуха, накрыв чашку с веществом воронкой, отросток которой присоединяют к водоструйному насосу через предохранительную склянку.

(Фильтровать лучше через бумажный фильтр на воронке для горячего фильтрования. Фильтрат нельзя упаривать досуха.)

Свойства [5] с.130. Бесцветные матовые или молочно-белые кристаллы кубической системы, пл.3,89 г/см³. Реактив плавится при 560 °С; при значительно более высокой температуре разлагается подобно KClO_3 , на O_2 и KI . Растворим в воде (7% при 20 °С), реакция раствора нейтральная; нерастворим в этиловом спирте.

KIO_3 — сильный окислитель; в смеси с органическими веществами взрывается при ударе.

1.1.5. Получение кислого иодата калия $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$. [5] с.130-131.

В колбе, снабженной двугорлой насадкой, растворяют при нагревании на масляной бане 100 г KClO_3 в 250 — 300 мл воды. Затем через отверстие насадки вливают 3 — 4 мл соляной кислоты (пл.1,12) и тотчас же вносят 5 — 6 г иода.

Вначале реакция почти не идет, а происходит растворение иода с образованием ICl . По мере растворения вносят новые порции иода (по 5 г). Начавшаяся реакция протекает очень бурно с большим выделением тепла, поэтому нагревание прекращают. Иод следует вносить в колбу достаточно быстро, чтобы смесь без подогревания оставалась жидкой, если начинают выпадать кристаллы, то смесь нагревают. Всего вносят 115 г иода, иногда немного больше. Иод частично возгоняется, газообразные продукты реакции улавливают в склянке с раствором KOH . О конце реакции судят по исчезающей желтой окраске раствора. По окончании реакции прибавляют несколько кристалликов KClO_3 , при этом реакционный раствор обесцвечивается. Жидкость быстро выливают в большую фарфоровую чашку и оставляют на несколько часов. Выпавший осадок $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ отсасывают на воронке Бюхнера.

Сырой продукт (около 200 г) растворяют в 1 л горячей воды, фильтруют и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл воды и перекристаллизовывают еще раз из 800 мл воды. Кристаллы отсасывают, сушат при 30 — 40 °С и помещают в банку с притертой пробкой.

Выход 80 г (45% по иоду). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.д.а.

Маточный раствор можно переработать на KIO_3 (1.1.4).

Исходные реактивы для синтеза можно уменьшить в 10-20 раз. Работу лучше проводить в химическом стаканчике на 100 мл, прикрытым часовым стеклом. Начальное добавление каталитических количеств соляной кислоты необязательно. Взаимодействие иода с раствором хлората можно инициировать осторожным нагреванием, дальнейшие порции иода реагируют быстро. Если работу проводит аккуратно, то ее можно выполнять на рабочем столе. Соотношения реактивов в методике неоптимально для выделения кислого иодата (отсюда и низкий выход). Можно частично нейтрализовать раствор гидроксидом или карбонатом калия. Или при полной нейтрализации выделять средний иодат.

Для полученного кислого иодата калия можно провести рН-метрическое титрование раствором KOH (0,1 М) для определения состава продукта и оценки $pK(\text{HIO}_3)$. При параллельном измерении ЭДС можно рассчитать стандартные потенциалы.

Свойства. Бесцветный кристаллы ромбической или моноклинной системы, растворимые в воде (1,3% при 15 °С).

1.1.6. Получение бромата калия. [6] с. 91-92.

(Опыт проводить под тягой!). В стакан емкостью 50 мл налить 15 мл 40%-ного раствора гидроксида калия и нагреть его до 50 °С. Из капельной воронки, трубка которой доходит до дна стакана, очень медленно при

постоянном перемешивании прилить к раствору щелочи 1 мл брома. Затем раствор насытить хлором (с какой целью?).

Для определения конца реакции следует взять небольшое количество раствора, разбавить его водой, прокипятить его до полного удаления брома и хлора (иодкрахмальная бумажка не должна изменять цвет) и добавить фенолфталеин, при этом окраска не должна изменяться. Раствор охладить до 10 °С, выделившиеся кристаллы смеси бромата и хлорида калия отфильтровать на стеклянном фильтре (№ 3). Смесь веществ разделить перекристаллизацией из водного раствора. Рассчитать выход.

Для получения бромата калия лучше использовать реакцию хлора с раствором, содержащим бромид калия и гидроксид калия. Рассчитайте концентрацию раствора бромида и гидроксида калия, чтобы после протекания реакции весь образующийся хлорид калия оставался в растворе. Рассчитайте выход бромата калия по этой методике. Сравните с выходом по методике [6].

Чистоту полученного препарата бромата калия можно проконтролировать по окислительно-восстановительным реакциям с иодидом калия (образовавшийся иод определяется титрованием стандартизованным раствором тиосульфата натрия) и измерением pH-зависимости потенциала (аналогично работе 1.1.2.).

Свойства. Бесцветные кристаллы, $\rho_{3,27} = 3,27 \text{ г/см}^3$, разлагается выше 370 °С. растворимость в воде (г на 100 г воды) 3,05⁰, 6,87²⁰, 13,25⁴⁰, 22,27⁶⁰, 34,28⁸⁰, 50,0¹⁰⁰.

1.1.7. Получение периодата калия KIO_4 . [5] с. 131-132.

1. Иоднокислый калий можно получить, окисляя иодноватистокислый калий в щелочной среде.

Растворяют при нагревании 65 г KIO_3 (1.1.4, 1.1.5.) в 200 мл 30%-ного раствора КОН. В нагретый до кипения раствор вносят небольшими порциями

при перемешивании 100 г $K_2S_2O_8$. Реакционную смесь кипятят еще 5 — 10 мин и дают охладиться до комнатной температуры. Затем раствор сливают с кристаллов K_2SO_4 (KIO_4 остается в щелочном растворе), промывают осадок небольшим количеством воды, соединяя промывные воды с основным раствором.

Раствор нейтрализуют серной кислотой до нейтральной реакции на метиловый оранжевый. Выпавший KIO_4 отфильтровывают и промывают ледяной водой до тех пор, пока несколько капель промывных вод при добавлении к подкисленным HNO_3 растворам $BaCl_2$ и $AgNO_3$ будут вызывать образование только слабой мути. Кристаллы KIO_4 сушат в фарфоровой чашке при 100—105 °С.

Выход 55—60 г (80—85% по KIO_3). Полученный препарат содержит не менее 99,7% KIO_4 и обычно соответствует квалификации ч.д.а.

Для получения препарата, пригодного для приготовления титрованных растворов, KIO_4 растворяют в горячей воде и раствор быстро охлаждают, непрерывно помешивая его палочкой. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 100—105 °С.

2. Препарат можно получить, переводя хлорноватокислый калий в иодноватокислый действием иода с последующим окислением иодата хлором.

Растворяют 250 г $KClO_3$ в 2,5 л воды. Раствор фильтруют, вносят 300 г возогнанного иода, пропускают через смесь несколько пузырьков хлора и нагревают 5-10 мин на водяной бане. Затем добавляют 1,65 л 33%-ного раствора КОН и при нагревании пропускают хлор до полного насыщения раствора. После охлаждения раствора выпавший препарат отделяют и перекристаллизовывают из 14-кратного количества воды.

выход 390 г (72% по иоду). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.д.а. Маточный раствор при упаривании дает препарат несколько загрязненный KIO_3 .

Свойства. Белый кристаллический порошок, пл. $3,618 \text{ г/см}^3$. $T_{\text{пл.}} 582^\circ\text{C}$. Мало растворим в воде (0,334% при 15°C), нерастворим в этиловом спирте.

KIO_4 сильный окислитель, способный, например, окислять Mn^{2+} до MnO_4^- .

1.1.8. Получение дигидрата тетрахлориодата калия. [6] с. 94-95.

а) Растворить при комнатной температуре 18 г трихлорида иода в 25 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, используя для этого колбу емкостью 50 мл. В стаканчике на 50 мл приготовить раствор 5 г хлорида калия в 25 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. В полученный раствор хлорида калия влить раствор трихлорида иода и нагреть смесь на водяной бане при перемешивании до $55\text{—}60^\circ\text{C}$. Температуру водяной бани контролировать термометром. Нагревание вести до полного растворения выпавшего осадка (20 — 30 мин).

Полученный раствор охладить до комнатной температуры, а затем в бане со льдом до 0°C . Выделившийся осадок отфильтровать на воронке со стеклянным фильтрующим дном № 2. Колба Бунзена и воронка должны быть сухими. Кристаллы высушить в эксикаторе над серной кислотой (ночь). Сухие кристаллы перенести в заранее взвешенный бюкс, взвесить и рассчитать выход.

При проведении синтеза студенты производят пропорциональный пересчет количества реагентов, исходя из навески предварительно синтезированного ICl_3 (2 - 3 г). Для отбора растворов кислот использовать пипетки.

б) Собрать прибор для получения хлора, состоящий из колбы Вюрца с капельницей и воронкой. К отводной трубке колбы присоединить промывалку с водой для счета пузырьков хлора и его очистки. В реакционную пробирку поместить раствор 3 г иодида калия в 7 мл воды и 1—2 мл концентрированного раствора хлористоводородной кислоты. Присоединить пробирку к прибору для получения хлора и пропустить через раствор сильный ток хлора. Хлорирование

продолжать до тех пор, пока весь выпавший первоначально иод не прореагирует с хлором. При необходимости перемешать осадок иода на дне пробирки стеклянной палочкой. Охладить раствор в бане со льдом. Выпавшие кристаллы отделить с помощью стеклянного фильтра № 2, промыть *небольшим (!)* количеством концентрированного раствора хлористоводородной кислоты, охлажденной до 0 °С. Высушить вещество в эксикаторе над серной кислотой. Полученный препарат поместить в заранее взвешенный бюкс (или запаять в ампулу), взвесить, рассчитать выход.

Часть кристаллов растворить в воде. Какие продукты могут при этом образоваться? Покажите, присутствуют ли в растворе свободный иод и иодноватая кислота.

в) 5 г хлората калия поместить в стакан емкостью 100 мл, внести туда 10 г тонкоизмельченного иода и добавить 5 мл воды. Нагреть смесь в стакане на водяной бане до 40—50 °С, после чего из капельной воронки медленно прикапать 20 мл хлористоводородной кислоты с плотностью 1,19 г/см³ до полного растворения иода. Выдержать реакционную смесь при этой температуре 15—20 мин. Раствор быстро декантировать с осадка непрореагировавшего хлората калия и охладить до 0 °С. Выпавшие кристаллы отделить с помощью воронки со стеклянным фильтрующим дном № 2, промыть маточником и высушить в эксикаторе над серной кислотой, поместить в заранее взвешенный бюкс, рассчитать выход в процентах.

Часть кристаллов растворить в воде. Какие продукты образуются? Написать уравнение реакций. Доказать, что полученное вещество является тетрахлориодатом калия.

г) 2 г тонкоизмельченного иодата калия поместить в стакан емкостью 50 мл и через капельную воронку вводить туда по каплям раствор концентрированной хлористоводородной кислоты (что наблюдается?). Процесс вести медленно. Каждую следующую порцию подавать только после полного выделения газа. Реакцию завершить после полного израсходования иодата

калия, затем нагреть раствор до 40—50 °С (термометр) и охладить до 0 °С. Выпавшие кристаллы отделить от маточного раствора (воронка со стеклянным фильтрующим дном № 2), промыть небольшими порциями этилового спирта и высушить в эксикаторе над серной кислотой. Рассчитать выход. Написать уравнение реакции. Доказать, что вещество имеет нужный состав.

Получение тетрахлориодата(III) калия п.п. а)-г) лучше проводить в пробирках, используя для синтеза минимальные количества реактивов. Промывать полученный продукт не надо, после фильтрования его стоит высушить.

д) К стехиометрической смеси иодата калия и иода добавить концентрированной соляной кислоты и нагреть до полного растворения реагентов. После охлаждения раствора, отфильтровать на стеклянном фильтре выпавшие кристаллы.

е) К стехиометрической смеси иодата калия и иодида калия добавить концентрированную соляную кислоту, смесь нагреть до растворения образующегося в начале иода. После охлаждения раствора отфильтровать на стеклянном фильтре выпавшие кристаллы.

ж) К стехиометрической смеси нитрата калия и измельченного иода добавить концентрированной соляной кислоты. Смесь нагреть до растворения иода. После охлаждения раствора отфильтровать выпавшие кристаллы на стеклянном фильтре.

з) К иодиду калия добавить смесь концентрированных растворов азотной и соляной кислот. Смесь нагреть до полного растворения продуктов реакции. После охлаждения раствора отфильтровать выпавшие кристаллы на стеклянном фильтре.

Для анализа полученного соединения точную навеску высушенного препарата перенести в мерную колбу (100 мл), растворить в воде, раствор довести до метки. Необходимую для анализа аликвоту полученного раствора отобрать пипеткой в коническую колбочку, немного подкислить 1 М

раствором соляной кислоты и добавить избыток раствора KI. Выделившийся иод можно оттитровать 0,1 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для установления гидратного состава точную навеску препарата (~ 1 г) поместить в фарфоровый тигель, прокалить на газовой горелке до постоянной массы. Из полученных данных рассчитать состав.

1.1.9. Получение хлороводорода. [4] т.2, с. 331-332.

Способ 1. Равномерный поток газообразного HCl легко получить приливанием чистой концентрированной соляной кислоты к конц. H_2SO_4 .

Существенной частью прибора, изображенного на рисунке 162, является капиллярная трубка. Она должна быть предварительно полностью заполнена соляной кислотой, и создаваемое гидростатическое давление обеспечивает проникновение более легкой по плотности соляной кислоты на дно сосуда под слоем тяжелой серной кислоты. Только при этом способе приливания соляной кислоты выделение газа будет равномерным.

В делительную воронку наливают 200 мл конц. H_2SO_4 , а из капельной воронки добавляют понемногу конц. HCl ($d\ 1,18$), чтобы получить требуемую скорость потока газа. Когда будет добавлено 200 мл конц. соляной кислоты, т.е. тот же объем, что и исходной H_2SO_4 , то выделение газа прекращается.

Разбавленную H_2SO_4 , содержащую небольшое количество соляной кислоты, сливают и заменяют свежей конц. H_2SO_4 . (Если добавить больше, чем 200 мл HCl, то некоторое время при закрытом кране капельной воронки продолжается выделение газа, но выход быстро падает.) Выход на 200 мл конц. HCl составляет 67,4 г HCl.

Выходящий из прибора HCl осушают пропусканием через промывалку с конц. H_2SO_4 (P_4O_{10} применять нежелательно из-за образования летучих соединений фосфора), а затем в приемник, охлаждаемый жидким воздухом. Дальнейшая очистка заключается в фракционной перегонке, причем собирают только среднюю фракцию.

Смотри также [6] с. 83.

Свойства. М 36,36. Сильнопахнущий газ. $t_{пл.} -112\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{кип.} -85\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{крит.} 51,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{крит.} 83,2\text{ бар}$; $d 1,189 (-85\text{ }^{\circ}\text{C})$. Растворимость в воде: 1 об.ч. ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$) растворяет 450 об.ч. HCl (концентрация 42,7 масс.%).

HCl разъедает резину и смазку для кранов. Шлифы полезно смазывать фторированной смазкой или конц. H_2SO_4 . аз можно собирать над Hg и конц. H_2SO_4 .

1.1.10. Получение бромоводорода. [4] т.2, с. 332-335.

Способ 1. Получение безводного HBr из тетралина (тетрагидронафталин) и Br_2 .

В круглодонную колбу на шлифе с капельной воронкой и газоотводной трубкой помещают тетралин, к которому добавлены железные опилки, медленно добавляется Br_2 (тетралин предварительно высушивают плавленным Na_2SO_4 и перегоняют; $t_{кип.}$ тетралина $207\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{пар} 0,3\text{ мм рт. ст. } (15\text{ }^{\circ}\text{C})$; применяют бром чистоты “ч.д.а.”). Так как с самого начала необходимо охлаждение, то колбу помещают на водяную баню. Если реакция протекает вяло, баню нагревают до $30\text{—}40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оюразующийся газ пропускают для очистки от малых количеств Br_2 через промывалку с тетралином (опять-таки предварительно высушенным и перегнанным), а для очистки от следов влаги — через ловушку, охлаждаемую до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В дальнейшем ловушку с HBr замораживают жидким воздухом, а по окончании реакции присоединяют к перегонной аппаратуре и расплавляют.

Для связывания следов H_2O ловушку лучше охлаждать до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$; при этом некоторое количество HBr остается в ловушке в виде жидкости и новые порции газообразного HBr будут проходить через слой жидкого HBr .

Сконденсированный HBr очищают, собирая часть твердого продукта в ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, а затем перегоняя его с отбором

средней фракции. При получении и перегонке необходимо следить за соотношением давления по присоединенному к системе манометру.

Способ 2. Для получения HBr используется прибор, изображенный на рис.164. Водород проходит через промывалку 1, служащую для контроля скорости потока, и поступает в колбу 2, куда порциями из капельной воронки 3 добавляют Br_2 . Выходящая из 1 трубка должна доходить до самого дна 2. Тройник между 1 и 2 служит для выравнивания давления.

Пары Br_2 увлекаются потоком H_2 в трубку 4 длиной 40 — 50 см и диаметром 2 — 4 см, содержащую платинированный асбест или платинированный силикагель, заткнутую пробками из стеклянной ваты и помещенную в электрическую печь 5. Колонка 6, следующая за трубкой 4 (из иенского стекла), заполнена стеклянными шариками или кольцами Рашига с красным фосфором, после чего следует промывалка 7 с несколькими мл H_2O для поглощения летучих соединений фосфора. Смесь HBr/H_2 проходит через осушительную трубку 8 с CaCl_2 (или, лучше, с CaBr_2), а затем ловушку 9, охлаждаемую жидким воздухом.

Отдельные части аппаратуры припаяны друг к другу или соединены шлифами. В крайнем случае используют резиновые пробки, а для соединения стеклянных частей аппаратуры — резиновые или полихлорвиниловые шланги. Включение в систему промывалок предохраняет перебрасывание жидкости при избыточном давлении.

Ход синтеза HBr . Сначала необходимо вытеснить воздух из прибора потоком H_2 . После этого нагревают печь 5 до $350\text{ }^\circ\text{C}$, а в сосуд 2 добавляют первые 50 мл Br_2 . Водород должен энергично пробулькивать через Br_2 , температура которого равна $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$, так, чтобы был обеспечен постоянный избыток H_2 . Показателем того, что катализатор отработан, является поступление брома в трубку 4 и далее в 6.

Надо следить за тем, чтобы из-за спекания катализатора в трубке 4 не образовался канал, через который смесь H_2/Br_2 будет легко проходить без взаимодействия.

Собранный в приемнике 9 замороженный HBr можно, как указано в описании способа 1, окончательно очистить фракционной перегонкой.

В целях безопасности сосуд 2 не следует выставлять на свет. Полезно выкрасить всю колбу 2 в черный цвет, хотя при этом не будет видно уровня Br_2 .

Способ 3. Обезвоживание концентрированного раствора HBr с помощью P_4O_{10} . Часть круглодонной колбы заполняют P_4O_{10} , а затем при охлаждении добавляют из капельной воронки раствор HBr . Очистку полученного таким образом газа проводят, как указано в описании способа 2.

Смотри также [6] с. 83-84.

Свойства. М 80,92. Бесцветный газ. $t_{\text{пл.}} -87^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} -67^\circ\text{C}$; $d_{-68^\circ\text{C}} 2,27$. Насыщенный водный раствор: 68,85%(0 °C), 66%(25 °C), HBr .

Сухой HBr можно сохранять некоторое время над Hg в темноте.

1.1.11. Получение иодоводорода. [4] т.2, с.335-337.

Способ 1. Водород пропускают над I_2 (рис.165), который нагревают в термостойкой колбе 1 на 250 мл. Из колбы 1 выходит термостойкая трубка 3 (длиной 90 см и диаметром 1,8 - 2,0 см), которая либо припаяна к трубке 1, либо вставлена на шлифе, специально укрепленном асбестом с клеем. Трубка 3 на 10 - 20 см заполнена катализатором — платинированным асбестом или смесью асбеста с губчатой платиной, — и эта часть ее помещена в трубчатую печь 2 с температурой 500 °C. За трубкой 3 следуют U-образные трубки 4 и 5 соответственно с CaI_2 (для высушивания HI) и с KI (для удаления остатков I_2), а затем ловушка 6 при -78°C . На выходе ставят трубку 7 с P_4O_{10} для защиты от влаги воздуха. Целесообразно ставить от трубки 3 обходную

трубку для H_2 , чтобы в случае скопления в 3 непрореагировавшего или образовавшегося в результате разложения HI иода перегнуть его обратнов колбу 1. Для этого открывают кран на 180° , охлаждают катализатор и перегоняют I_2 в токе H_2 , подогревая трубку 3 бунзеновской горелкой.

Исходные вещества. Водород, поступающий из баллона, очищают пропусканием над Pd и через осушительную колонку. Необходимо использовать I_2 высокой чистоты, для чего его сушат в вакууме над P_4O_{10} , а затем для удаления следов Cl_2 и Br_2 добавляют KI в количестве 5% от массы исходного I_2 . В данном случае 3 г асбестового волокна смачивают 7 мл 10%-ного раствора H_2PtCl_6 , выпаривают досуха и прокаливают до красна.

Ход синтеза. После того как в колбу 1 помещают I_2 , необходимо (во избежание взрыва гремучего газа в каталитической трубке) вытеснить из прибора воздух током сухого N_2 . Затем нагревают катализатор, а иод в колбе 1 подогревают до тех пор, пока пары I_2 не станут поступать небольшими порциями в каталитическую трубку 3. Опытным путем найдено, что нужная температура в колбе 1 достигается тогда, когда зона конденсации в колбе 1 поднимается выше отвода в трубку 3. Некоторое количество I_2 часто конденсирующееся в соединительной трубке между 1 и катализатором, необходимо время от времени осторожно перегонять бунзеновской горелкой обратно. Особенно следить за тем, чтобы нигде не образовывались пробки из твердого I_2 .

После пропускания через очистительные трубки 4 и 5 (которые можно исключить, если не требуется HI особой чистоты) образовавшийся HI замораживают в 7 и несколько раз перегоняют. По окончании синтеза катализатор прокаливают в токе H_2 .

Способ 2. Равномерный ток сухого HI можно получить аналогично HBr по описанному для него способу 1: раствор I_2 в тетралине добавляют к кипящему тетралину, а образующийся HI током N_2 перегоняют в приемник. Очистку HI от ничтожных количеств тетралина проводят, как указано в

описании способа 1 (в этом разделе). Выход составляет 90% в расчете на исходный I_2 в отличие от аналогичного способа с Br_2 .

Способ 3. Еще один способ получения безводного HI основан на обезвоживании высококонцентрированного раствора HI с помощью P_4O_{10} . Для этого в охлаждаемую круглодонную колбу с P_4O_{10} добавляют из капельной воронки раствор HI. Выделяющийся газ окончательно сушат, пропуская через трубку с P_4O_{10} . Дальнейшую очистку полученного HI проводят также, как указано в описании способа 1.

Смотри также [6] с. 84.

Свойства. М 127,91. Бесцветный газ. $t_{пл.} -50,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{кип.} -35,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d\ 5,66\ (0\text{ }^{\circ}\text{C})$. Конденсированный HI хранят при низкой температуре. HI светочувствителен. Растворимость: в 100 г H_2O растворяется 900 г HI ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При работе с HI надо по возможности избегать резиновых шлангов и пробок. Краны и шлифы следует смазывать специальной фторированной смазкой.

1.1.12. Получение хлорида иода (I), хлорида иода (III). [4] т.2, с.339-341.

(Хлорирование иода).

Способ 1. Взвешенную колбу на 500 мл помещают в охлаждающую смесь (сухой лед с эфиром) и собирают в нее (при отсутствии влаги) 300 мл Cl_2 из баллона. Затем добавляют половину эквивалентного количества I_2 (с учетом того, что 300 мл хлора весят 468 г и требуют 1674 г I_2 , а половинное количество — 837 г). После добавления иода смесь затвердевает, поэтому охлаждающую смесь убирают и реакционный сосуд нагревают до комнатной температуры. Непрореагировавший Cl_2 при этом испаряется.

Взвешивают колбу с содержимым, вычитают массу пустой колбы и добавленного I_2 и получают массу хлора. Это количество больше, чем требуется для образования ICl из данной массы I_2 , так как образуется немного

ICl_3 , и поэтому требуется добавить эквивалентное количество иода. Целесообразно добавлять избыточное количество I_2 (0,5 моль.%), так как I_2 растворим в ICl лучше, чем ICl_3 .

Колбу закрывают стеклянной пробкой и оставляют на сутки или дольше при комнатной температуре. Образовавшийся продукт (по крайней мере 1070 г) один или два раза “перекристаллизовывают”, охлаждая жидкий ICl , причем 80% его застывает в твердую массу. Жидкую фракцию отсасывают.

Способ 2. Менее чистый, но вполне пригодный для обычных целей ICl получают взаимодействием I_2 с газообразным Cl_2 в стеклянной колбеприемнике. В короткое горло взвешенной колбы в 250 мл вставляют термометр, а в другое горло — длинную Т-образную трубку, которая опущена ниже поверхности находящегося в колбе иода. Один отвод Т-образной соединяют с баллоном с Cl_2 через промывалку с H_2SO_4 , а другой, загнутый вниз, служит “запасным вентилям” в системе, так как трубка, через которую вводят газ может забиваться ICl_3 . Эту трубку в ходе синтеза необходимо по крайней мере дважды опускать в конец. H_2SO_4 на ту же глубину, что и трубку, вводящую Cl_2 в реакционную смесь.

Сначала в 127 г тонкоизмельченного I_2 пропускают умеренный ток Cl_2 ; затем, когда реакционная смесь станет жидкой, скорость пропускания можно повысить. Не следует допускать, чтобы температура реакционной массы поднималась выше 70°C , чтобы жидкость не разбрызгивалась. Когда пропущено 35,5 г Cl_2 , то закрытый реакционный сосуд взвешивают и добавляют столько и I_2 , чтобы избыток I_2 (по отношению к составу реагентов 1 : 1) был равен 0,5 моль.%. Затем охлаждают сосуд с $\sim 3/4$ жидкого продукта реакции льдами, вращая сосуд осторожными круговыми движениями, добиваются кристаллизации на стенках; затем отсасывают жидкую фазу. Если ICl загрязнен заметным количеством ICl_3 , имеющим окраску от светло-коричневой до желтой, то продукт реакции снова осторожно расплавляют на водяной бане и повторяют кристаллизацию. Выход 70 - 75%.

Свойства. М 163,36. При обычной температуре красно-коричневая жидкость; в твердом состоянии 2 модификации: β -ICl, красно-коричневые пластинки ($t_{\text{пл.}}$ 13,9 °C), лабильная форма; α -ICl, рубиновые иглы ($t_{\text{пл.}}$ 27,19 °C). $d_{\text{жидк.}}$ 3,10 (29 °C). При $t_{\text{кип.}}$, лежащей около 100 °C (94,7 - 102), примерно 1,1% ICl разлагается на Cl_2 и I_2 . Поэтому точное определение температуры кипения затруднено.

ICl сильно разъедает резину, пробки и кожу; на коже образуются болезненные пятна, которые следует обрабатывать 20%-ным раствором HCl (*может быть лучше все-таки раствором тиосульфата натрия?*).

ICl не гигроскопичен, но на стенках сосуда при контакте с влагой воздуха образует в результате гидролиза I_2O_5 .

Трихлорид иода.

Способ 1. В колбе-приемнике, охлажденной смесью сухого льда с ацетоном, конденсируют в отсутствие влаги около 200-220 мл Cl_2 , что составляет 10-20% -ный избыток от теоретического количества. Затем постепенно добавляют 338,3 г тонкоизмельченного I_2 , пока не выпадет оранжевый ICl_3 . Реакционную смесь оставляют для полноты осаждения еще на несколько часов в охлаждающей смеси. Затем остаточный Cl_2 отгоняют при комнатной температуре в другую охлаждаемую ловушку, чтобы потом использовать для получения новых порций ICl_3 . Выход ICl_3 количественный (622 г).

Способ 2. Над I_2 , охлажденным до -78 °C смесью сухого льда с ацетоном, пропускают Cl_2 до тех пор, пока не образуются желтые капельки избыточного Cl_2 . Реакционную смесь оставляют на несколько часов в охлаждающей смеси, а затем отгоняют Cl_2 при комнатной температуре. Из 10 г I_2 получается теоретическое количество (18,4 г) ICl_3 .

Если получать ICl_3 взаимодействием KClO_3 , I_2 и конц. HCl, то побочным продуктом может быть KICl_2 (в такой реакции основным продуктом является $\text{KICl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Взаимодействие иода с хлором можно наблюдать при медленном пропускании сухого хлора в пробирку с небольшим количеством иода (ватный тампон). Можно зафиксировать изменение окраски, агрегатного состояния, окраски возгона на стенках пробирки.

Свойства. М 233,3. Рыхлый оранжевый порошок или длинные желтые иглы с резким запахом. Разъедает кожу, оставляя на ней коричневые язвы. $t_{пл}$ 101 °С (при давлении собственного насыщенного пара 16 бар). ICl_3 летуч уже при комнатной температуре, поэтому его хранят в хорошо закрытых склянках. В парах полностью распадается на ICl и Cl_2 . $p_{пар}$ 1 бар (64 °С). При 77 °С полностью распадается на ICl и Cl_2 . d 3,203 (-40 °С).

При использовании ICl_3 в качестве переносчика Cl или окисляющего реагента (например в анализе сульфидов) применяют 20-35%-ный раствор ICl_3 в конц. HCl .

1.2.Кислород, сера, селен, теллур.

1.2.1.Получение пероксида водорода. [6] стр75.

В колбу емкостью 50 мл налить 20 мл 5%-ного раствора серной кислоты и охладить ее до 0 °С. Взбалтывая содержимое колбы в течение 5—10 мин, всыпать в нее небольшими порциями около 1 г (но взвесить необходимо максимально точно) пероксида бария. Полученный раствор отфильтровать от осадка. Изучить свойства пероксида водорода.

В полученном растворе можно определить содержание перекиси водорода. В раствор добавить трехкратный избыток раствора иодида калия, 2 капли 2 М раствора молибдата натрия. Выделившийся иод оттитровать стандартизированным раствором тиосульфата натрия. Рассчитайте степень превращения (выход).

Для повышения выхода можно проделать следующие эксперименты:

1. Проведите взаимодействие пероксида бария и серной кислоты, не охлаждая ее предварительно, высыпав всю навеску пероксида сразу. Термометром

проконтролируйте изменение температуры при этом процессе. Как скажутся эти изменения методики на выходе перекиси водорода?

2. Еще одну порцию суспензии оставьте на ночь. После фильтрования определите выход перекиси водорода.

1.2.2. Получение тиосульфата натрия. [6] с.99 - 100.

Поместить в небольшую коническую колбу 2 г сульфита натрия и 25 мл воды. Взвесить 1,5 г серного цвета и, намочив серу спиртом (зачем?), перенесите ее в колбу с раствором сульфита натрия. Смесь нагреть до кипения. Признаком конца процесса является нейтральная реакция раствора на лакмус. Полученный горячий раствор отфильтровать и упарить на водяной бане до 1/3 первоначального объема. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера. Написать графическую формулу тиосульфата натрия.

1. Для синтеза необходимо использовать достаточно чистый сульфит. Для проверки необходимо приготовить раствор сульфита, разделить его на две пробирки (равные объемы). В одну пробирку добавить избыток соляной кислоты (под тягой) и в обе пробирки прилить избыток раствора хлорида бария. После отстаивания осадков сравнить их объемы.

2. Для успешного синтеза необходимо использовать большие количества реагентов. Так как невысокая растворимость сульфита натрия ограничивает получения насыщенного раствора тиосульфата натрия, то его исходную навеску надо разделить на три порции и по мере прохождения реакции добавлять в раствор. Протекание реакции можно фиксировать по изменению щелочности раствора (каплю раствора отбирать палочкой и касаться индикаторной бумажки). После завершения реакции раствор фильтруют на нагретой воронке для горячего фильтрования. При охлаждении фильтрата кристаллизуют пентагидрат тиосульфата натрия. Полученные кристаллы отделяют на стеклянном фильтре.

3. Контроль чистоты полученного препарата можно провести при измерении pH раствора тиосульфата после добавления избытка раствора иода. Для этого 1 г полученного препарата растворяют в дистиллированной воде, добавляют избыток раствора иода (приготовленный растворением иода в растворе KI) до появления слабого окрашивания. Раствор в мензурке доводят до объема 100 мл и измеряют на pH-метре (предварительно измерив pH воды, используемой в данном эксперименте).

1.2.3. Дитионат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [4] т.2, с.432-433.

Способ1. В литровой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и доходящей до дна колбы трубкой для ввода газа, насыщают при охлаждении льдом 500 мл воды тщательно очищенным SO_2 . Затем при сильном перемешивании, продолжая пропускать SO_2 , в колбу вносят в течение 2,5—3 ч 80 г растертого в мелкий порошок по возможности чистого MnO_2 ; при этом температура реакционной смеси не должна превышать 10 °С. После прибавления всего MnO_2 раствор продолжают перемешивать до тех пор, пока окраска смеси не перестанет изменяться. Избыток SO_2 отсасывают в вакууме при легком нагревании до 40 °С. Затем осадок отфильтровывают и промывают теплой водой.

Фильтрат, объединенный с промывной водой, помешивая обрабатывают при температуре 35—40 °С карбонатом бария BaCO_3 до прекращения выделения CO_2 . Затем продолжают перемешивание еще в течение 10 мин и, наконец, смесь нейтрализуют твердым гидроксидом бария по лакмусу. Чтобы проверить полноту осаждения сульфат- и сульфит-ионов, отфильтрованную пробу жидкости обрабатывают разбавленным раствором HCl и раствором BaCl_2 . Если при этом снова образуется осадок, то в горячий насыщенный раствор добавляют еще $\text{Ba}(\text{OH})_2$; это испытание время от времени повторяют. Если проба отрицательная, осадок отфильтровывают и промывают 50 мл воды.

В теплый, нагретый до 35 °С фильтрат при сильном перемешивании порциями по 1—2 г медленно вносят 65 г Na_2CO_3 . Температуру раствора при этом повышают до 45 °С. Реакцию раствора время от времени проверяют с помощью лакмусовой бумажки. Как только она станет явно щелочной, прибавление Na_2CO_3 прекращают, осадок отфильтровывают от еще теплого раствора и промывают сильно разбавленным раствором Na_2CO_3 (150 мл), нагретым до 50 °С. Фильтрат снова пробуют на лакмус и в случае необходимости добавляют еще Na_2CO_3 и фильтруют. Раствор сильно упаривают на водяной бане и отбрасывают выделившийся в начале упаривания осадок. Затем раствор оставляют стоять в течении некоторого времени при 10 °С. Выделившийся из раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ очень быстро отсасывают (осадок не промывать) и высушивают, отжимая на его глиняных тарелочках. Слишком сильное упаривание раствора приводит к загрязнению препарата примесью Na_2CO_3 . Выход 88% в расчете на использованный MnO_2 .

Способ 2. К горячему раствору $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приливают также горячий раствор необходимого для реакции количества Na_2CO_3 или Na_2SO_4 в воде. После многочасового кипячения выделившийся осадок отфильтровывают, а маточный раствор упаривают. Выделение и высушивание кристаллов проводят так же, как указано в описании способа 1.

Для синтеза надо брать реактивы в расчете получения 5 г конечного продукта. Стабильный ток SO_2 проще всего получать при сжигании серы в потоке воздуха. Сера помещается в фарфоровую лодочку, поджигается и вдвигается в термостойкую стеклянную трубку (диаметр 2 см), через трубку пропускается медленный поток воздуха из сети. На конце трубки можно поместить ватный тампон. Раствор в стаканчике с ледяной баней помещается на магнитной мешалке. Каждая следующая порция MnO_2 добавляется после того, как в основном прореагирует предыдущая.

Для выбора режима кристаллизации продукта необходимо ознакомиться с данными растворимости $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ([1] т.3).

Полученное вещество можно охарактеризовать реакциями с BaCl_2 , иодной (бромной) водой, кислотами. Для количественной характеристики можно прокалить навеску препарата в фарфоровом тигле и определить изменение массы на стадиях разложения (можно определить состав продукта прокаливания).

Свойства. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные, прозрачные как вода кристаллы, очень устойчивые на воздухе. Кристаллизационная вода отщепляется при нагревании в интервале 60—100 °С. Выше 200 °С происходит количественное разложение на Na_2SO_4 и SO_2 . Хорошо растворим в воде: 6,05 масс. % (0 °С), 13,39 масс.% (20 °С), 17,32 масс.% (30 °С); нерастворим в спирте.

1.2.4. $\text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{SO}_3$

(Переработка отходов после получения SO_2 , HCl)

Остатки от получения газов (HCl , SO_2) в основном содержат гидросульфат натрия (возможные примеси - избыток серной кислоты, непрореагировавшие сульфит или хлорид натрия).

Остаток переносят в фарфоровую чашку, помещают на песчаную баню и нагревают до получения расплава. После завершения газовыделения нагрев усиливают. Кристаллизация расплава в процессе нагревания свидетельствует о переходе гидросульфата в пиросульфат натрия. После застывания всей массы полученный продукт по частям плавят в тигле на воздуходувной горелке и отдельными каплями выливают на металлическую пластинку. Полученные гранулы хранят в пробирках, плотно закрытых резиновыми пробками. Для получения препарата гидросульфата натрия препарат пиросульфата натрия перекристаллизовывают из водного раствора. Полученные кристаллы моногидрата отделяют на стеклянном фильтре.

Из выплавленных гранул пиросульфата при нагревании можно получить серный ангидрид (α -модификацию). Гранулы помещаются в кварцевую реторту и нагреваются на воздуходувной горелке. Скорость газовыделения

легко контролируется визуально. Процесс разложения происходит в расплаве пиросульфата. Образующиеся пары серного ангидрида собирают в оттянутую заранее пробирку, которую по окончании синтеза запаивают. Серный ангидрид собирается в виде белых игольчатых кристаллов.

Свойства. $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Бесцветные гигроскопичные моноклинные кристаллы, $t_{\text{пл.}} = 58,5^\circ\text{C}$, $d\ 2,10\ \text{г/см}^3$.

NaHSO_4 . Бесцветные триклинные кристаллы, $t_{\text{пл.}} = 186^\circ\text{C}$, $d\ 2,74\ \text{г/см}^3$.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Бесцветные кристаллы. $t_{\text{пл.}} = 402^\circ\text{C}$, выше 460°C разлагается.

SO_3 . Бесцветные моноклинные (α , β), ромбические (γ); $t_{\text{пл.}} = 16,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кин.}} = 44,7^\circ\text{C}$ (γ); $t_{\text{пл.}} = 32^\circ\text{C}$ (β); $t_{\text{пл.}} = 62,2^\circ\text{C}$ (α).

1.2.5. **Получение пиросернистокислого калия** (калий метабисульфит, калий пиросульфит) [5] с.135-136.

В фарфоровый стакан наливают (*под тягой*) отфильтрованный горячий ($90 - 100^\circ\text{C}$) раствор 100 г K_2CO_3 (ч.) в 55 мл воды. Через трубку с расширением на конце (например, форштос от холодильника Либиха), погруженную почти до дна стакана, пропускают (*под тягой*) SO_2 с такой скоростью, чтобы газ успевал оглощаться. Часть кристаллов выделяется уже в ходе реакции. Когда раствор окрасится в желто-зеленый цвет, ток SO_2 прекращают и смесь охлаждают до $25 - 22^\circ\text{C}$ (*не ниже!*).

Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды, насыщенной SO_2 , затем этиловым спиртом. Препарат сушат в токе воздуха при $20 - 25^\circ\text{C}$.

Выход 70 — 75 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Маточный раствор можно использовать вместо воды при повторном синтезе.

Свойства. Белые пластинчатые кристаллы моноклинной системы, $d\ 2,34\ \text{г/см}^3$. Реактив растворим в воде ($30,85$ при 20°C) и разбавленном этиловом спирте., нерастворим в этиловом эфире. В сухом воздухе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ устойчив. При температуре красного каления разлагается.

Для характеристики полученного препарата можно провести окислительно-восстановительное титрование раствором перманганата калия (определение содержания $S(IV)$), а также pH-метрическое титрование раствора метабисульфита щелочью (для определения константы димеризации сульфит-иона и второй константы сернистой кислоты). Установить потерю массы при прокаливании навески и качественно подтвердить состав продукта прокаливания.

1.2.6. Получение кристаллического PbS. [4] т.3, с.845.

В то время как при осаждении растворов солей свинца действием сероводорода в присутствии кислоты получаются либо совершенно аморфные, либо частично кристаллические осадки PbS, при взаимодействии раствора тетрагидроксоплюмбата(II) натрия с тиомочевинной при нагревании образуется однородный кристаллический PbS с приблизительно одинаковыми размерами кристаллов.

75 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды и добавляют к раствору столько твердого гидроксида натрия, чтобы выпавший вначале осадок $Pb(OH)_2$ количественно переходил в раствор в виде $Na_2[Pb(OH)_4]$. Одновременно готовят раствор 17 г тиомочевинной (чистейшей) в 1 л дистиллированной воды. После фильтрования сливают равные объемы обоих растворов и при перемешивании нагревают смесь в стакане до кипения. При 38—40 °C жидкость окрашивается в коричневый цвет, а при ~50 °C на дне и на стенках начинает образовываться блестящее зеркало PbS. Если зеркало при дальнейшем нагревании будет вызывать толчкообразное кипение жидкости, то раствор переливают в другой сосуд. Для полного выделения PbS жидкость необходимо кипятить в течение 10 мин. Тяжелый кристаллический осадок отсасывают, основательно промывают холодной водой до отсутствия щелочной реакции и высушивают в вытяжном шкафу. Выход количественный .

“Чистый для анализа “ препарат дает четкую рентгенограмму. Под микроскопом наблюдаются однородные хорошо образованные кристаллы.

Свойства. Свинцово-серый кристаллический порошок с металлическим блеском. $t_{пл.}$ 1114 °C; $t_{кип.}$ 1281 °C, d 7,57 г/см³ (22 °C). Кристаллическая структура типа В ($a = 5,936$ Å). Химические свойства такие же, как у обыкновенного аморфного и частично закристаллизованного препарата. Обладает свойствами полупроводника.

1.2.7. Получение кристаллического CdS. (“Chem. Educ.)

(Получение пленочных покрытий на основе кристаллического CdS.)

Аммиачный комплекс кадмия ($[Cd(NH_3)_6]^{2+}$) можно получить добавлением водного раствора аммиака к раствору соли кадмия (нитрат или сульфат). Выпавшая при добавлении первых порций аммиака основная соль растворяется в минимальном избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса. К полученному таким образом раствору аммиачного комплекса добавляется раствор тиомочевины. При нагревании смеси образуется кристаллический осадок CdS. В разбавленный раствор можно поместить стеклянную пластинку (повесить вертикально предметное стекло для микроскопа). При комнатной температуре идет медленное осаждение сульфида кадмия на поверхности стекла (за ночь). Скорость осаждения зависит от концентрации раствора, pH раствора и температуры, при которой проводится процесс. Для полученных покрытий можно снять спектр пропускания, используя в качестве стандарта сравнения аналогичную чистую стеклянную пластинку. Из полученных результатов можно оценить ширину запрещенной зоны CdS.

Свойства. Порошок лимонно-желтого или оранжевого цвета. d 4,82 г/см³. Кристаллическая структура типа цинковой обманки ($a = 5,835$ Å) или типа вюртцита ($a = 4,142$ Å; $c = 6,724$ Å). При нагревании в парах серы до 700 — 800 °C кубическая форма переходит в гексагональную. При 18 °C в 100 мл воды

растворяется 0,13 мг CdS. Растворяется в концентрированных или теплых разбавленных минеральных кислотах.

1.3.Азот.

1.3.1. Получение азотной кислоты из селитры. [6] с. 116.

(нитрозилгидросульфат, нитрозилхлорид, нитрозил гексахлорстаннат (IV))

а)(*Опыт вести под тягой*). В реторту 1 положить 10 г нитрата натрия и прилить 10 мл 96%-ного раствора серной кислоты. Отверстие реторты заткнуть асбестом тампоном. Ванну для охлаждения приемника заполнить водой со снегом. Осторожно нагреть реторту. Что происходит? Чем объясняется появление бурых паров в реторте? Когда в приемнике соберется 10-15 мл азотной кислоты, прекратить нагревание реторты. Вылить полученную азотную кислоту в цилиндр на 25 мл, измерить объем, плотность (денсиметр) и рассчитать выход азотной кислоты (найти процентную концентрацию по таблице плотностей (Прил. II, табл. 18). Полученную азотную кислоту сохранить для следующего опыта.

Объяснить с точки зрения закона действующих масс, почему для получения концентрированного раствора азотной кислоты берут сухую селитру и концентрированный раствор серной кислоты? Почему необходимо реакционную смесь нагревать, но осторожно? Какова температура кипения серной и азотной кислот? Как ведут себя при нагревании растворы азотной кислоты различной концентрации? Каков состав азеотропной смеси азотной кислоты с водой?

б) Получение нитрозилсерной кислоты (гидросульфата нитрозония).

Собрать прибор (рис.94). К трубке для барботажа присоединить прибор для получения сухого диоксида серы. Налить в трехгорлую колбу 15 мл “дымящей” азотной кислоты и охладить ее смесью льда с солью. При сильном перемешивании механической мешалкой, имеющей затвор, заполненный концентрированной серной кислотой или вазелиновым маслом, пропускать

сквозь азотную кислоту ток сухого диоксида серы до образования значительного количества гидросульфата нитрозония. Необходимо следить за тем, чтобы температура охлаждающей смеси во время опыта была не выше 0 °С. При уменьшении исходного количества “дымящей” азотной кислоты до 8 мл реакцию можно проводить в двугорлой колбе без механической мешалки. Перемешивание в этом случае осуществляется за счет барботажа оксида серы (IV).

По окончании реакции добавить 20 мл ледяной уксусной кислоты и быстро перенести реакционную смесь на фильтр № 2 для фильтрования в инертной атмосфере. Отделить кристаллы гидросульфата нитрозония в атмосфере сухого воздуха, промыть их на фильтре ледяной уксусной кислотой, охлажденной до 5 °С, быстро перенести на предварительно взвешенное часовое стекло и поставить в эксикатор над оксидом фосфора (V).

Написать уравнение реакции. Взвесить сухие кристаллы и рассчитать выход в процентах.

Синтез удобнее выполнять в стаканчике или колбочке. Газ не пропускать через азотную кислоту, а подавать к поверхности. Перемешивание можно производить покачиванием (вращением) посуды. Учтите, что температура плавления уксусной кислоты - 18 °С, сушить нитрозилгидросульфат (от следов уксусной, азотной и серной кислоты) оксидом фосфора неэффективно.

в) Получение хлорида нитрозила взаимодействием гидросульфата нитрозония с хлоридом натрия. [6] с.126-127.

Собрать прибор (рис.95) (лучше воспользоваться двумя пробирками Вюрца рис.93). Заполнить систему сухим азотом. Внести в колбу 15 г свежеприготовленного гидросульфата нитрозила и 9 г мелкоизмельченного, сухого, предварительно прокаленного в тигле в пламени горелки хлорида натрия. Ловушку 2 оставить пустой, ловушки 3 и 4 поместить в охлаждающую смесь сухого льда с ацетоном. ($t_{кип. NOCl}$ 10,5 °С).

Нагреть колбу 1 с реакционной смесью на водяной бане. Когда закончится выделение хлорида нитрозония из реакционной смеси, перекрыть кран 5 и одновременно вынуть пробку из колбы, затем отставить водяную баню и снять охлаждение с ловушки 3. Обогревая ловушку 3 рукой, перегнать хлорид нитрозония в ловушку 4.

Испытать отношение хлорида нитрозония к воде. Какими свойствами обладает полученный раствор? Написать уравнения проведенных реакций.

г) Получение гексахлоростанната нитрозила.

Если в пробирку Вюрца (приемник рис.93) поместить раствор SnCl_4 в CCl_4 , то выделяющийся нитрозилхлорид растворяется в CCl_4 , образуя желтый осадок $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$.

1.3.2. Получение сульфата гидразина (гидросульфата гидрозония). [6] с.121-122.

(Опыт проводить под тягой!) Предварительно приготовить раствор гипохлорита натрия. Для этого в колбу емкостью 300 мл насыпать 100 г льда (приготовить из дистиллированной воды в морозильной камере холодильника) и прилить раствор гидроксида натрия (50 г гидроксида натрия растворить в 100 мл воды). Колбу поместить в баню со льдом. В охлаждаемый раствор пропускать в течение 2 ч хлор. Температура при пропускании хлора не должна подниматься выше 5 °С.

В стакан емкостью 250 мл, снабженный механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, доходящей почти до дна стакана, налить 30 мл 35%-го раствора гидроксида натрия. Охладить стакан смесью льда с хлоридом натрия, включить мешалку и внести катализатор — раствор 0,3 г пентагидрата сульфата марганца(II) или 0,1 г тетрагидрата хлорида марганца (II) в 1 мл воды. Приготовленный раствор охладить до 0 °С и внести в него 7 г мочевины. Понизить температуру до 5 - 7 °С ниже нуля и постепенно добавлять из капельной воронки 63 мл профильтрованного раствора гипохлорита

натрия, охлажденного до той же температуры. Температура даже в конце реакции не должна подниматься выше 10 °С.

По окончании прибавления раствора гипохлорита натрия реакционная смесь размешивать в течение 10 мин, затем медленно (2 °С в мин) нагревать раствор на водяной бане до 63-65 °С (термометр!), после чего реакционную смесь охладить до комнатной температуры.

В стакан налить 70 мл 50%-го раствора серной кислоты. При сильном механическом перемешивании добавить к нему из капельной воронки полученный раствор (*надеть очки!*). Температура при этом не должна подниматься выше 40-50 °С. Раствор охладить до 22-25 °С (не ниже!). Отфильтровать осадок сульфата гидразина. Промыть три раза водой порциями по 10 мл. Высушить в сушильном шкафу при 50-70 °С. Полученное вещество взвесить. Написать уравнения реакций. Рассчитать выход в процентах. Как убедиться в том, что полученный препарат — сульфат гидразина?

Для доказательства состава полученного продукта можно провести окислительно-восстановительное и кислотно-основное (рН-метрическое) титрование. Для этого готовят раствор (~0,05 М) по максимально точной навески объемом 100 мл. Для окислительно-восстановительного титрования отбирают аликвоту 5 мл, подкисляют серной кислотой и титруют 0,2 н раствором перманганата калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски раствора. Для рН-метрического титрования отбирают аликвоту 20 мл и титруют 0,1 М раствором КОН. Полученные данные позволяют определить состав продукта, pK_b гидразина.

1.3.3. Получение нитрозилхлорида (гексахлоростанната нитрозила). [6] с. 125.

Собрать прибор, изображенный на рис.93 (две пробирки Вюрца, вставленные одна в другую). Приемник поместить в баню со льдом. На дно пробирки Вюрца поместить твердый нитрит натрия (*предварительно*

прокаленный) и сверху прилить несколько миллилитров POCl_3 (см. 1.4.3.). Осторожно нагреть содержимое пробирки на водяной бане и отогнать образующийся хлорид нитрозила в приемник. Написать уравнения реакции. Одну-две капли полученной жидкости перенести пробирку с небольшим количеством воды. Что образуется в растворе? Написать уравнение реакций.

Если в пробирку-приемник поместить раствор SnCl_4 в CCl_4 , то выделяющийся нитрозилхлорид реагирует, образуя осадок гексахлоростанната (IV) нитрозила.

1.3.4. Термическое разложение нитратов (KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Навеску соли (KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ~5 г прокалить в фарфоровом тигле на воздуходувной горелке. Навеску полученного растертого продукта растворить в воде, довести объем раствора до 100 мл. Аликвоты (10 мл) раствора отобрать в конические колбы. Первую пробу оттитровать 0,1 М раствором кислоты (серной или соляной), используя в качестве индикатора вначале фенолфталеин, а затем после обесцвечивания раствора при титровании добавить метилоранж и продолжить титрование до перехода окраски индикатора. Зафиксировать объемы кислоты, пошедшей на титрование в присутствии каждого индикатора. Вторую аликвоту подкислить разбавленной серной кислотой, добавить избыток иодида калия и оттитровать образовавшийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия. Третью аликвоту, подкислив разбавленной серной кислотой, оттитровать стандартным раствором перманганата калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски. На основании полученных данных оцените содержание в продуктах разложения оксида (пероксида), нитрита.

1.3.5. Натрий азотистокислый (натрий нитрит). [5] с. 245.

1. В фарфоровом тигле плавят 50 г NaNO_3 с 60 г свинца. По охлаждении сплав обрабатывают минимальным количеством горячей воды и растворившуюся окись свинца осаждают, пропуская CO_2 . Смесь охлаждают и отсасывают осадок, содержащий PbCO_3 , Na_2CO_3 и NaNO_3 . Фильтрат выпаривают досуха и остаток кипятят с 200-250 мл этилового спирта. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося NaNO_3 и из фильтрата отгоняют спирт. Остается NaNO_2 в виде белого порошка.

Выход 30-35 г (75-78%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации “ч”.

2. Препарат квалификации “ч.д.а.” можно получить очисткой технического продукта.

Растворяют 100 г NaNO_2 (техн.) в 100 мл воды при 70-80 °С, вносят 1-2 г NaOH (ч.) для осаждения железа и фильтруют. Фильтрат упаривают до плотности 1,45, оставшийся раствор фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы NaNO_2 отсасывают на воронке Бюхнера, промывают малым количеством холодной воды и переносят в банку с притертой пробкой. Маточный раствор при упаривании и кристаллизации дает еще значительное количество NaNO_2 , требующего перекристаллизации.

Выход 75 г (75%).

3. Высокопроцентный NaNO_2 можно получить при взаимодействии гидроксида натрия с этилнитритом.

В спиртовой раствор NaOH добавляют этилнитрит и смесь оставляют на 2 суток. Затем раствор переливают в колбу и отгоняют в вакууме летучие вещества. Остаток отфильтровывают (NaNO_2 с выходом 91-96%) и перекристаллизовывают из воды.

Полученный препарат содержит 95,5-99,8% NaNO_2 .

Свойства. Мелкие бесцветные или слабо-желтые кристаллы ромбической системы или лучисто-кристаллическая масса. $\rho_{\text{пл.}} 2,168 \text{ г/см}^3$. $T_{\text{пл.}} 271 \text{ °C}$. Реактив хорошо растворим в воде (44,9% при 19 °С), очень мало

растворим в абсолютном этиловом спирте. Кислотами разлагается с выделением NO и NO₂. Проявляет свойства окислителя и восстановителя.

Водный раствор имеет щелочную реакцию; поглощая из воздуха кислород, NaNO₂ в растворе постепенно переходит в NaNO₃. Сухая соль на воздухе устойчива.

1.4.Фосфор.

1.4.1. Получение трибромида фосфора взаимодействием красного фосфора с бромом. [6] с.140-141.

(Опыт проводить под тягой!) Собрать прибор (рис.106). Положить 4 г сухого красного фосфора в трехгорлую круглодонную колбу 1. Заполнить водой холодильник 2. Вытеснить воздух из прибора током сухого углекислого газа и закрыть зажимом трубку 4, подводящую газ. Из капельной воронки 3 приливать по каплям сухой бром. Какое количество брома следует налить в воронку? В течение опыта колбу необходимо встряхивать. Что оседает на стенках колбы? Прекратить реакцию, когда останется небольшая часть непрореагировавшего фосфора. Снять холодильник 2, отверстие закрыть пробкой.

Заменить капельную воронку дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником (рис. 24). Осторожно нагреть колбу пламенем газовой горелки. Что происходит? Собрать фракцию, кипящую при 172-174 °С. Полученный трибромид фосфора перенести во взвешенную оттянутую пробирку и запаять *(надеть очки!)*. Взвесить ампулу вместе с остатками пробирки. Рассчитать выход в процентах.

Полученное вещество не надо запаивать. Отберите пипеткой (груша!) 1 мл полученной жидкости и перенесите ее в 100 мл мерную колбу, на 1/3 заполненную дистиллированной водой. После завершения процесса гидролиза доведите объем раствора до метки. Для рН-метрического титрования отберите аликвоту 5 мл полученного раствора, добавьте 25 мл

дистиллированной воды и оттитруйте на рН-метре 0,1 М раствором КОН. Из полученных значений рассчитайте соотношение Br/P в исследуемом препарате, оцените pK_1 и pK_2 для H_3PO_3 , рассчитайте значение экспериментальной плотности полученного препарата.

Свойства. [5] с.375. Бесцветная легко подвижная, остро пахнущая, чрезвычайно едкая жидкость, сильно дымящая на воздухе. Пл. 2,852 г/см³ при 15 °С. Т.пл. -40 °С, т.кип.172,9 °С. Растворима в диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде. Водой реактив разлагается (с сильным выделением тепла), образуя H_3PO_3 и HBr , с этиловым спиртом выделяет бромистый этил.

1.4.2. Получение и разделение три- и пентахлоридов фосфора. [6] с.138.

(Проводить под тягой!). Промыть 10 г технического красного фосфора разбавленным раствором гидроксида натрия. Отфильтровать на воронке Бюхнера и высушить в вакуумном сушильном шкафу при температуре 70-80 °С.

Собрать прибор (рис.104, а). В пробирку 1 поместить 5 г очищенного сухого фосфора. Пробирку 2 охладить льдом. Вытеснить воздух из прибора током сухого азота (диоксида углерода). Пропустить ток сухого хлора, нагревая пробирку 1 на песчаной бане до температуры 250-300 °С (термометр!). Хлорирование вести таким образом, чтобы образующийся трихлорид фосфора равномерно отгонялся в приемник 2. Когда в пробирке 2 останется примерно 1/4 от взятого количества фосфора, закончить хлорирование.

Произвести рчистку “сырого” трихлорида фосфора. В пробирку 2 поместить 1,5-2 г сухого крапсного фосфора. Прприсоединить к пробирке 2 через стандартный шлиф дефлегматор с термометром и холодильником, снабженным приемником (рис.24). Через оттраосток 3 заполнить прибор сухим азотом (дтоксидом углерода) и произвести перегонку трихлорида фосфора в токе азота, обогревая пробирку пламенем горелки. Собрать фракцию, кипящую

в интервале температур 75-77 °С. Перелить полученный трихлорид фосфора в сухую оттянутую пробирку. Пробирку запаять (*надеть очки!*). Ампулу с веществом сдать преподавателю.

Полученное вещество не надо запаивать. Отберите пипеткой (груша!) 1 мл полученной жидкости и перенесите ее в 100 мл мерную колбу, на 1/3 заполненную дистиллированной водой. После завершения процесса гидролиза доведите объем раствора до метки. Для рН-метрического титрования отберите аликвоту 5 мл полученного раствора, добавьте 25 мл дистиллированной воды и оттитруйте на рН-метре 0,1 М раствором КОН. Из полученных значений рассчитайте соотношение Cl/P в исследуемом препарате, оцените pK_1 и pK_2 для H_3PO_3 , рассчитайте значение экспериментальной плотности полученного препарата.

Свойства. Бесцветная, легкоподвижная жидкость, дымящая на воздухе. Пл. 1,556 г/см³. Т.пл. -92, т.кип. 76,6 °С. Смешивается с диэтиловым эфиром, хлороформом, бензолом и сероуглеродом, водой и этиловым спиртом разлагается.

Треххлористый фосфор вызывает раздражение слизистых оболочек.

1.4.3. Получение оксихлорида фосфора. [6] с.136.

Способ 1. Собрать прибор (рис. 93). Пробирку Вюрца можно заменить колбой Кляйзена. На дно пробирки (колбы) поместить 5 г пентахлорида фосфора, а сверху насыпать избыток оксида фосфора (V). Смесь перемешать стеклянной палочкой. Слегка подогреть содержимое пробирки (колбы) пламенем газовой горелки. Образующийся оксохлорид фосфора отогнать в приемник (охлаждение приемника льдом необязательно).

Способ 2. [5] с.380 - 381. В круглодонную колбу емкость 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5 мл PCl_3 и *порциями не больше 0,5-1 г* вносят 33 г тонкорастертого $KClO_3$. Реакция протекает очень бурно, сопровождается сильным потрескиванием и даже появлением пламени.

Поэтому порцию KClO_3 можно добавлять только после окончания бурной реакции предыдущей порции KClO_3 с PCl_3 . По окончании реакции (последние порции KClO_3 не реагируют) жидкость переливают в колбу Вюрца и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. $105-108^\circ\text{C}$.

Выход 105 г (94%).

Если в распоряжении имеется небольшое количество готового POCl_3 , то описанную выше методику можно несколько изменить, чтобы обеспечить более спокойное течение реакции.

В круглодонную колбу емкостью 100-150 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 16 г тонкорастертого KClO_3 и 20 г POCl_3 . В верхний конец холодильника вставляют свободно (без пробки) капельную воронку с 32 мл PCl_3 . Вначале PCl_3 добавляют редкими каплями (реакция протекает энергично, сопровождается вскипанием жидкости). Когда будет введено 15-20 мл PCl_3 скорость приливания можно несколько увеличить. По окончании реакции POCl_3 отгоняют на масляной бане, нагретой до 150°C .

Выход 72,5 г (95,5%).

Свойства. Бесцветная, сильно преломляющая свет жидкость, с резким запахом, напоминающим PCl_3 . Пл. $1,675 \text{ г/см}^3$. Т.пл. $1,2^\circ\text{C}$, т.кип. 105°C . Во влажном воздухе дымит.

Отберите пипеткой (груша!) 1 мл полученной жидкости и перенесите ее в 100 мл мерную колбу, на 1/3 заполненную дистиллированной водой. После завершения процесса гидролиза доведите объем раствора до метки. Для рН-метрического титрования отберите аликвоту 5 мл полученного раствора, добавьте 25 мл дистиллированной воды и оттитруйте на рН-метре 0,1 М раствором КОН. Из полученных значений рассчитайте соотношение Cl/P в исследуемом препарате, оцените PK_1 и pK_2 для H_3PO_4 , рассчитайте значение экспериментальной плотности полученного препарата.

Оставшийся POCl_3 можно использовать для реакций с нитритом (см. 1.3.3), нитратом, сульфитом, сульфатом.

1.4.4. Получение соли Грэма (циклогексаметафосфат натрия). [6] т. 2, с. 577-578.

~ 10 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревают в фарфоровом тигле сначала на газовой горелки до полного удаления кристаллизационной воды, а затем на воздуходувной горелке до полного расплавления соли. Полученный расплав выливают небольшими каплями на металлическую пластину.

После охлаждения кусочки расплава растирают в фарфоровой ступке в тонкий порошок (очки!), который можно хранить в тщательно закрытой посуде. Для исследования состава полученного продукта ~5 г порошка (навеска берется с максимальной точностью) растворяется в дистиллированной воде, раствор доводят до объема 100 мл в мерной колбе. (Растворение удобнее вести при перемешивании магнитной мешалкой раствора, постепенно добавляя порошок.)

Для определения размера цикла отбирается аликвота приготовленного раствора метафосфата, к нему прибавляется несколько капель сульфата натрия, и раствор титруется при перемешивании на магнитной мешалке стандартизированным раствором хлорида бария до появления устойчивой опалесценции раствора (черный фон, яркое боковое освещение). Из полученных данных можно рассчитать усредненный размер цикла.

Для исследования комплексообразования метафосфат-ионов с катионами Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} проводят потенциометрическое титрование раствора метафосфата стандартизированным раствором соответствующей соли (AgNO_3 , CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$). Титрование проводится на рН-метре рН-340 с использованием металлических электродов (Ag, Cu, Zn). После добавлении каждой порции раствора соли к аликвоте раствора метафосфата проводится измерение рН и потенциала металлического электрода, подключенного к гнезду "Pt". Из полученных данных можно

оценить константу устойчивости соответствующего метафосфатного комплекса.

Свойства. Соль исключительно гигроскопична и уже при непродолжительном пребывании на воздухе становится влажной и клейкой. В воде растворяется *лишь медленно, хорошо растворяется только в теплой воде (30-40 °C) в воде*. Растворимость составляет при 20 °C 973,2 г/л и 1744 г/л (80 °C). Растворы этой соли дают осадки с солями магния, кальция, бария, свинца и серебра, *растворимые в избытке полифосфата*. pH 1%-ного раствора равен 6,2.

1.5.Сурьма, висмут.

1.5.1. Получение трихлорида сурьмы SbCl_3 (SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$). [4] т.2, 631, 633.

SbCl_3 . В стеклянную трубку 3 (рис.228) вносят несколько кусочков чистой сурьмы и через горло 2 двугорлой колбы 1 пропускают ток сухого хлора. Отверстие 4 держат открытым до тех пор, пока весь воздух из прибора не будет вытеснен более тяжелым хлором. Трубка 3 закреплена немного наклонно по отношению к колбе 1. После начала реакции (разогревание трубки 3) необходимо лишь время от времени добавлять в трубку свежие кусочки сурьмы, для чего вынимают пришлифованную пробку из отверстия 4. Закупорки трубки опасаться не следует, так как трихлорид вследствие присоединения хлора получается в виде жидкости. После того как в колбе 1 окажется достаточное количество сырого продукта, пропускание хлора прекращают и в колбу вносят несколько кусочков сурьмы. Затем колбу нагревают и наконец добавляют еще немного порошкообразной сурьмы, чтобы избавиться от остатков пентахлорида SbCl_5 . Далее трихлорид отгоняют от порошкообразной Sb . Чтобы получить особо чистый препарат, SbCl_3 можно далее подвергнуть еще и возгонке. Для этого двухлитровую колбу 1 (рис. 229)

ставят в кипящую баню и сверху охлаждают током воды. В колбу 1 вносят некоторое количество трихлорида сурьмы SbCl_3 . Когда на верхней холодной стенке осядет достаточное количество очень красивых кристаллов и в колбе не останется непрореагировавшего SbCl_3 , установку дают самостоятельно охладиться и затем вытряхивают легко отделяющиеся кристаллы в меньшую по размеру колбу 2, снабженную осушительной трубкой 3. Разумеется, вся установка должна быть тщательно высушена.

Свойства. М 228,1; бесцветное вещество; возогнаный SbCl_3 — длинные ромбические кристаллы. $t_{\text{пл.}}$ 72,3 °C; $t_{\text{кип.}}$ 221 °C; d 3,14 (20 °C). Гигроскопичен, дымит на воздухе, оказывает сильное разъедающее действие. В небольшом количестве воды растворяется, в большем количестве воды подвергается гидролизу с образованием SbOCl . Растворяется в холодном спирте, сероуглероде и эфире, а также в растворах хлоридов щелочных металлов с образованием хлорантимонитов (III). Высокая криоскопическая константа (18,4) и хорошая растворяющая способность в отношении многих веществ позволяет использовать SbCl_3 при определении молекулярных масс.

SbOCl . К 100 г трихлорида сурьмы приливают 70 мл воды, хорошо перемешивают и оставляют на несколько суток. Выделившиеся кристаллы отсасывают, отжимают, промывают эфиром и высушивают. Кристаллы большего размера получают нагреванием SbCl_3 с абсолютным спиртом в толстостенной ампуле при 150 °C.

Свойства. Бесцветные моноклинные кристаллы. Растворяются в соляной и винной кислотах и сероуглероде. При добавлении воды гидролизуются с образованием SbO_3 . При нагревании приблизительно до 250 °C образуется $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, выше 320 °C — Sb_2O_3 (отщепление SbCl_3).

$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. 10 г SbCl_3 растворяют в 20 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют полученный раствор 110-150 мл воды. Раствор оставляют стоять в закрытой эрленмейеровской колбе со шлифом при 50 °C.

Спустя 5-10 дней из раствора выделяются кристаллы миллиметровой величины. Их отсасывают, промывают эфиром и высушивают в эксикаторе.

Свойства. Бесцветные моноклинные кристаллы.

1.5.2. Пентахлорид сурьмы SbCl_5 ($(\text{H}_3\text{O})[\text{SbCl}_6]$, $(\text{NO})[\text{SbCl}_6]$). [4] т.2, с.632, 634.

В колбе Кляйзена со шлифами расплавляют трихлорид сурьмы. Один шлиф снабжен газоподводящей трубкой, через которую в расплав пропускают хлор, сначала при нагревании, затем на холоду. После насыщении жидкости хлором трубку заменяют капилляром и откачивают газ из колбы с помощью вакуумного насоса. Для удаления избытка хлора через жидкость просасывают ток тщательно осушенного над P_4O_{10} воздуха и после этого отгоняют продукт реакции при 14 мм рт.ст. При этом давлении SbCl_5 перегоняется при 68°C (выход 85%).

В качестве исходного вещества можно использовать сурьму, при этом промежуточный продукт — трихлорид сурьмы — не выделяют (см. 1.5.1.). Для этого прибор, изображенный на рис.228, несколько видоизменяют: газоотводную трубку, по которой поступает хлор делают длиннее, так чтобы она почти доставала до дна колбы 1. Смесь три- и пентахлорида сурьмы, образующаяся в трубке 3, насыщается затем в колбе 1 хлором и, после удаления избытка хлора, перегоняется в вакууме, как описано выше.

Свойства. Бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость. $t_{\text{пл.}}$ $4,0^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}}$ 68°C (14 мм рт.ст.), 140°C (760 мм рт.ст.; разложение на SbCl_3 и Cl_2); d 2,346 (20°C). С небольшим количеством воды образует гидраты $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При добавлении значительного количества воды происходит гидролиз с образованием $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$. $p_{\text{пар.}}$ 6 мм рт.ст. (51°C), 9 мм рт.ст. (58°C).

$\text{H}_3\text{O}[\text{SbCl}_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Оксид сурьмы (III) Sb_2O_3 растворяют в двойном количестве концентрированной соляной кислоты и пропускают через раствор хлор до насыщения. После того как раствор приобретет зеленовато-желтый

цвет, его немного упаривают на водяной бане, пропускают через него хлороводород и затем оставляют на ночь при 0 °С для кристаллизации в чашке. Последнюю помещают в эксикаторе с серной кислотой (если возможно, кристаллизации способствуют, внося затравку). Выпавшие кристаллы отсасывают на нутч-филт্রে с пористой стеклянной пластинкой и многократно промывают ледяной концентрированной соляной кислотой. Из маточника и промывных вод путем упаривания можно выделить (после повторного пропускания хлороводорода) дополнительное количество кристаллов. Полученные кристаллы можно еще многократно перекристаллизовывать из концентрированной соляной кислоты (желательно оставлять кристаллы для затравок). Если к упариваемому раствору прибавлять хлорид калия вместо HCl, то из раствора кристаллизуется $\text{KSbCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде зеленоватых октаэдрических кристаллов.

Свойства. М 416,5. $\text{H}_3\text{O}[\text{SbCl}_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ — зеленоватые, очень гигроскопичные кристаллические призмы. $t_{\text{пл.}}$ 44 °С. Выветривается над концентрированной серной кислотой; обрабатывая препарат SOCl_2 , можно получить также очень гигроскопичный $\text{H}_3\text{O}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Хорошо растворяется в ацетоне, этаноле, ледяной уксусной кислоте и в небольшом количестве воды. В большом количестве воды происходит гидролиз. Растворы в спирте и ацетоне имеют нейтральную реакцию.

(NO)[SbCl₆]. (см. также 1.3.3.) К раствору 2 моль NOCl в небольшом количестве сухого CCl_4 , охлаждаемому смесью хлорида натрия и льда, приливают по каплям раствор 1 моль SbCl_5 также в небольшом количестве CCl_4 . Выпавший желтый осадок отсасывают, промывают небольшим объемом холодного CCl_4 и сушат в вакууме над P_4O_{10} .

Свойства. Желтые кристаллы; в токе углекислого газа при 150 °С возгоняется. В закрытой ампуле плавится при 170 °С. Разлагается во влажном воздухе.

1.5.3. Получение иодида сурьмы (III) (SbI_3). [6] с. 145-146.

(Опыт проводить в присутствии преподавателя, под тягой, вдали от огня!) В трехгорлую колбу 1 поместить 1 г тонкоизмельченной сурьмы и прилить 50 мл бензола. 3,5 г кристаллического иода растворить в минимальном количестве бензола. Поместить раствор в капельную воронку 2. Нагреть смесь в реакционной колбе 1 до кипения при помешивании. Нагревание вести на водяной бане, *пользоваться плиткой с закрытой спиралью!* Маленькими порциями прикапывать из капельной воронки раствор иода в бензоле, не прекращая нагревания. Нагревание продолжать еще 1-1,5 ч до полного растворения сурьмы. Оставить раствор на ночь в приборе, на другой день отфильтровать кристаллы иодида сурьмы (III). Если кристаллы не выпали и осталась непрореагировавшая сурьма, то необходимо нагревать раствор и профильтровать его горячим сквозь бумажный фильтр на воронке для горячего фильтрования.

Удалить раствор *(под тягой, вдали от огня!)* на водяной бане до появления кристаллической пленки. Охладить раствор до комнатной температуры. Отфильтровать выпавшие кристаллы, используя стеклянный фильтр № 3.

Полученные кристаллы иодида сурьмы (III) в фарфоровой лодочке поместить в конец кварцевой трубки (длиной 60-70 см), обогреваемой трубчатой электропечью. Пропустить через трубку ток сухого диоксида углерода, повысить температуру до 200 °C и поддерживать ее в течение 30-40 мин. Охладить прибор и перенести кристаллы, собравшиеся в холодном конце трубки, во взвешенный бюкс, взвесить и рассчитать выход в процентах.

Свойства. Красные гексагональные кристаллы. d 4,92 (17 °C). $t_{\text{пл.}}$ 170,5 °C, $t_{\text{кип.}}$ 401,6 °C. Растворяется в сероуглероде, бензоле, соляной и иодистоводородной кислоте.

1.5.4. Триоксовисмутат (V) натрия $\text{NaBiO}_3 \cdot aq$. [4] т.2, с.649.

170 г Bi_2O_3 взмучивают в 1,5 л 40%-ного раствора едкого натра и окисляют при температуре кипения и энергичном перемешивании путем постепенного приливания 400 г брома. Образовавшийся бурый осадок отфильтровывают, промывают 40%-ным раствором едкого натра и затем взмучивают осадок в 3 л воды. Полученную суспензию некоторое время встряхивают, пока окраска не перейдет из бурой через светло-коричневую в желтую. После отстаивания осадок фильтруют, вносят в 1,5 л 53%-ного раствора гидроксида натрия и кипятят в течение получаса с обратным холодильником. Образовавшийся бурый осадок после отстаивания хорошо фильтруется. Его промывают 50%-ным раствором NaOH , вносят еще во влажном состоянии в колбу с 3 л воды и встряхивают в течении некоторого времени. Когда желтый осадок отстоится, его отфильтровывают, хорошо промывают водой и, наконец, высушивают на глиняных тарелочках. Выход 170 г.

Свойства. Желтые тонкие иглы. Содержание воды переменное, колеблется от 3,5 до % молекул воды на формульную единицу. Реагирует с кислотами с частичным растворением и образованием высших оксидов висмута. На холоду в сернокислотном растворе окисляет ионы Mn(II) до перманганата. Формульная масса NaBiO_3 280,0.

1.6. Углерод, кремний, олово, свинец.

1.6.1. Получение цианата калия KCNO . (“Inorganic Syntheses”, v.2, p.87)

Тщательно смешивают 20 г тонкоизмельченного безводного карбоната калия и 23 г мочевины. Смесь нагревают в вытяжном шкафу в фарфоровой чашке на горелке, пламя которой постепенно увеличивают. Время от времени смесь необходимо уминать, но не перемешивать. Смесь частично плавится, причем выделяется большое количество аммиака.

Затем смесь становится почти твердой, потом снова расплавляется, образуя прозрачную жидкость. Когда поверхность расплава почти полностью

освободится от пузырьков, пламя убирают и проводят качественную пробу на карбонат. Если в расплаве содержится некоторое количество карбоната, то в него следует добавить 0,5 г мочевины и продолжать нагревание смеси. Когда расплав окажется свободным от карбоната, его переливают в сухую ступку, которую быстро вращают, пока кристаллы не начнут приставать к стенкам. Вещество легче растирать в горячем состоянии. Выход сырого KCNO составляет около 90%.

Очистка. 20 г тонкоизмельченного сырого цианата калия перемешивают с 20 мл воды при 50°C почти до полного растворения. К раствору добавляют 5-10 капель ледяной уксусной кислоты до нейтральной реакции по фенолфталеину. Затем теплый раствор быстро отфильтровывают в колбу на 250 мл и добавляют 50-60 мл спирта. После высаливания жидкость с кристаллами помешивают и дают выстояться около получаса. Затем кристаллы отделяют на стеклянном фильтре, промывают спиртом и эфиром. Продукт сушат в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .

Качественный анализ. Карбонат. Кончиком стеклянной палочки прикасаются к поверхности расплава цианата и образовавшийся слой твердого вещества растворяют в 2 мл дистиллированной воды. Добавляют 10 капель 0,1 М раствора нитрата бария. В течение 1 мин выпадает осадок углекислого бария, что указывает на присутствие карбонат-иона.

Ион аммония и мочевина. К раствору 0,1 г цианата в 2 мл дистиллированной воды добавляют несколько капель 0,1 М раствора сулемы. Смесь подщелачивают раствором едкого натра. Появление белого осадка указывает на присутствие иона аммония или мочевины. Появление желтого осадка окиси ртути указывает на отсутствие этих примесей.

Цианид. Раствор цианата, содержащий соль двухвалентного железа, подщелачивают раствором едкого натра, слегка нагревают, подкисляют и затем добавляют несколько капель раствора FeCl_3 . Образование берлинской лазури указывает на присутствие цианида.

Свойства. Бесцветные тетрагональные кристаллы. d 2,06 г/см³ (20 °C). Хорошо растворим в воде: 75 (25 °C) г на 100 г воды.

1.6.2. Получение циануровой кислоты (CONH)₃. [4] т.3, с.694.

Мочевину нагревают до 160-200 °C и полученный сырой продукт дважды перекристаллизовывают из горячей воды; после первого фильтрования к 1 л раствора добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты.

Продажную циануровую кислоту также очищают путем перекристаллизации.

Свойства. М 129,07. Бесцветное кристаллическое вещество, выделяется из воды в виде дигидрата. d 1,768 г/см³. $t_{пл.} > 360$ °C. Растворимость в воде 0,25 г на 100 г воды (17 °C), 0,35 г на 100 г этилового спирта (22 °C). Другие названия: 2,4,6-триокси-1,3,5-триазин; *симм*-триазинтриол; трициановая кислота.

1.6.3. Получение кристаллического кремния. [4] т.3, с.714.

Смесь 2 г свежеприготовленных алюминиевых опилок, 1,8 г предварительно прокаленного SiO₂ перетирается в фарфоровой ступке, добавляется 2,5 г порошка серы и помещается в железный тигель. В углубление, выдавленное в центре смеси засыпается иницирующий состав (Mg + BaO₂) и вставляется лента магния (или селитрованная бумажка). Тигель удобнее поставить в песчаную баню под тягой. Магний поджигается горячей лучиной. После завершения бурной экзотермической реакции, переходящей в спокойное горение серы, тигель закрывают крышкой. Когда тигель остынет, его содержимое извлекается, плотная масса спека дробится на маленькие кусочки. Получившийся кремний отделяется от остальных продуктов реакции. (Продукты реакции содержат сульфид алюминия, поэтому остатки синтеза нельзя выбрасывать в мусорные ведра!). Кусочки, содержащие кремний, очищают соляной кислотой до завершения выделения газов. Примеси оксидов кремния и алюминия отделяют взмучиванием в воде

или обработкой плавиковой кислотой (или раствором фторида аммония в соляной кислоте) в пластмассовой посуде. Кремний промывают водой и сушат. Для полученного препарата можно снять рентгенограмму.

Свойства. Хрупкие твердые темно-серые октаэдрические кристаллы; после полировки имеют голубовато-серый блеск; в мелкодисперсном состоянии — коричневый. $t_{пл.}$ 1410 °C; $t_{кип.}$ 2477 °C; d 2,33 (25 °C). Кристаллическая структура A4 (алмаз) ($a = 5,431$ Å). В кислотах, даже в HF, кремний не растворим; в щелочах растворяется с выделением H_2 .

1.6.4. Получение хлорида олова (IV) $SnCl_4$ ($(NH_4)_2SnCl_6$, $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$, $(NO)_2SnCl_6$). [4] т.3, с.820-822.

Способ 1. Для получения $SnCl_4$ целесообразно пользоваться установкой схематически изображенной на рис. 272. Размеры установки должны быть выбраны в соответствии с количеством получаемого препарата. Реакционный сосуд 1 изготовлен из стекла дюран 50 или солидекс и присоединен с помощью припаянной к нему сливной трубки 4 к закрытому приемнику 3. Диаметр трубки 4 должен быть выбран таким образом, чтобы газ,двигающийся навстречу стекающей из сосуда 1 жидкости, мог свободно проходить через нее и далее выходить из трубки 5. Последняя соединена с вытяжным каналом через осушительную трубку с хлоридом кальция. Колба 2 служит предохранительным сосудом на случай обратного переноса жидкости. Сосуд 1 наполняют чистым гранулированным оловом до высоты на 1-2 см ниже отростка 4 и, если есть возможность прибавляют к нему в качестве инициатора реакции несколько мл $SnCl_4$, так чтобы конец газоподводящей трубки 6 был погружен в жидкость. Затем через трубку 7 пропускают быстрый ток чистого сухого хлора. Как только начнется реакция, сосуд 1 охлаждают, погружая его в воду, и регулируют поток хлора таким образом, чтобы образующийся $SnCl_4$ не нагревался до кипения. Наблюдающийся в некоторых случаях сильный разогрев находящегося под слоем жидкости олова не мешает. Сосуд 1 быстро

заполняется хлоридом олова (IV), который в дальнейшем перетекает в сосуд 3. Выход количественный. Таким способом можно легко получить несколько килограммов SnCl_4 в течение одного дня. Для удаления растворенного хлора сырой продукт из сосудов 3 и 1 выдерживают в течение некоторого времени, периодически встряхивая, над оловянной фольгой (станиолом) и, наконец, отгоняют от избытка металла в установке со шлифами без доступа влаги. Чистое вещество имеет $t_{\text{кип.}} 114^\circ\text{C}$.

Для получения небольших количеств тетрахлорида олова хлорирование можно проводить в пробирке Вюрца, отгоняя продукт в другую пробирку Вюрца.

Способ 2. В колбе со шлифом обливают кристаллический $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дихлоридом сульфонила (хлористы тионилом), взятым в количестве, немного большем, чем рассчитано по реакции. Реакционную смесь нагревают в течение нескольких часов с обратным холодильником, к которому подсоединена осушительная трубка. По окончании реакции основную массу неизрасходованного SOCl_2 отгоняют на водяной бане, используя соответствующую пришлифованную насадку. Следы SOCl_2 , а также растворенные SO_2 и HCl удаляют, вакуумируя реакционную колбу при комнатной температуре. Полученный продукт очищают путем тщательного разделения на фракции на колонке (без доступа влаги воздуха) до тех пор пока не будет получена совершенно бесцветная средняя фракция, перегоняющаяся при 114°C .

Свойства. Бесцветная, дымящая на воздухе жидкость; поглощает влагу с образованием различных гидратов, и поэтому ее следует хранить в тщательно закрытых сосудах. $t_{\text{пл.}} -33,3^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 113,9^\circ\text{C}$; $n_D^{20} 1,5112$. Растворяется в воде с сильным разогреванием; при этом происходит гидролиз с образованием коллоидного раствора оловянной кислоты. С сероуглеродом смешивается во всех отношениях; хорошо растворяется в этаноле, бензоле, толуоле и тетрахлориде углерода.

$\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 100 г чистого SnCl_4 помещают в круглодонную широкогорлую колбу и приливают к нему 66,1 г концентрированной соляной кислоты (d 1,19). Указанное количество кислоты содержит всю необходимую для проведения реакции воду. После прибавления кислоты наблюдается сильное разогревание реакционной смеси, сопровождающееся выделением газообразного водорода (*видимо, хлороводорода*). Когда реакция замедлится, колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через одно из них проходит газоподводящая трубка, доходящая до дна колбы, через другое — газоотводная трубка. Затем через колбу пропускают при комнатной температуре чистый сухой хлороводород. Содержимое колбы слегка взбалтывают, чтобы увеличить поглощение газа. После насыщения (привес около 8 г) подачу газа прекращают. Реакционную смесь охлаждают, погружая колбу в холодную воду. Вскоре из раствора начинают выделяться кристаллы, и через некоторое время все содержимое колбы затвердевает с образованием слоистой бесцветной массы. При использовании чистых исходных материалов продукт реакции получается также достаточно чистым. Далее его можно разделить на фракции различной степени чистоты. Для этого продукт расплавляют, а затем охлаждают до неполного затвердевания. Незастывшую часть сливают. Выход почти количественный.

Свойства. Бесцветные кристаллы в форме листочков. $t_{\text{пл.}}$ 19,2 °C; при несколько более сильном нагревании выделяется HCl . d 1,925 (27-28 °C). Очень сильно расплывается во влажном воздухе с выделением HCl и образованием $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сохраняется без разложения в запаянных ампулах.

$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, K_2SnCl_6 . Для получения хлоростаннатов чистый безводный SnCl_4 растворяют в почти равном по массе количестве воды и добавляют избыток 50%-ного насыщенного раствора $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$. При охлаждении выделяются белые кристаллы $\text{M}^{\text{I}}_2\text{SnCl}_6$. В некоторых случаях раствор можно предварительно немного упарить. Для полноты осаждения смесь оставляют на некоторое время на льду, а затем отсасывают кристаллы на холоду. Их

промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на глиняных тарелках в эксикаторе. В качестве исходного раствора можно использовать также концентрированный раствор $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащий некоторое количество соляной кислоты.

Свойства. Белые кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. Обе соли хорошо растворимы в воде; из разбавленных растворов при кипячении выпадает $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Характеристики приведены ниже:

Соединение	d, г/см ³	Структурный тип	Параметры решетки a, Å
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	2,39	K_2PtCl_6	10,060
K_2SnCl_6	2,71	K_2PtCl_6	10,002

1.6.5. Получение гексахлорплатината аммония. [6] с. 159.

2,5 г хлорида свинца растереть в ступке с 5 мл концентрированной хлористоводородной кислотой (*под тягой!*). Образовавшийся раствор вместе с суспензией мелких кристалликов слить в стакан, оставшуюся в ступке массу хлорида свинца снова растереть в хлористоводородной кислоте и т.д. Суспензию перенести в две промывалки и пропустить через них ток хлора в течение 2-3 ч. Нерастворившийся осадок отфильтровать. Фильтраты слить в колбу емкостью 100 мл. Содержимое колбы охладить до 0 °С, затем прилить также охлажденный до 0 °С раствор 2 г хлорида аммония в 20 г воды. Колбу оставить на 2-3 часа в охлаждающей смеси. Выделившиеся из раствора кристаллы перенести на воронку с пористым стеклянным фильтром, отфильтровать, промыть 10 мл охлажденного спирта и высушить в сушильном шкафу при температуре 50 °С. Небольшое количество кристаллов перенести в пробирку и обработать водой. Что наблюдается? Написать уравнения проделанных реакций. Соль сохранить для получения тетрахлорида свинца. (*Кристаллы лучше не промывать, а после тщательного фильтрования высушить на воздухе.*)

Свойства. Лимонно-желтый устойчивый на воздухе кристаллический порошок. Кристаллическая структура типа K_2PtCl_6 ($a = 10,135 \text{ \AA}$). При нагревании до $70-80^\circ\text{C}$ окрашивается в оранжево-желтый цвет, а выше 130°C разлагается с образованием хлора, NH_4Cl и $PbCl_2$. Водой гидролизуетсся с выделением PbO_2 . Растворяется без разложения в 20%-ной соляной кислоте.

1.6.6. Оксид свинца (II, IV), кристаллический Pb_3O_4 (свинцовый сурик). [4] т.3, с. 841.

В отличие от продажных мелкокристаллических препаратов Pb_3O_4 , получаемых обыкновенно путем окисления оксида свинца или карбоната свинца кислородом воздуха при высоких температурах, макроскопические кристаллы Pb_3O_4 образуются при осаждении раствора тетрагидроксоплюмбата (II) калия раствором гексагидроксоплюмбата (IV) калия в сильно щелочной среде.

0,1 М раствор $K_2Pb(OH)_6$ готовят по одному из способов получения $Na_2Pb(OH)_6$, которые описаны в разделе “Гидроксосоли” (т.6, ч.III, гл. 32), и доводят этот раствор до ~ 9 н. по щелочи.

Одновременно готовят двойной объем 0,1 М раствора $K_2Pb(OH)_4$ также ~ 9 н. по щелочи. Для этого из раствора, содержащего соответствующее количество ацетата свинца, осаждают гидроксид свинца действием раствора гидроксида калия. Осадок отфильтровывают на нутч-филт্রে, промывают до нейтральной реакции промывных вод и растворяют в крепком растворе гидроксида калия. Все эти операции следует (ввиду опасности разложения препарата с образованием PbO) проводить непременно на холоду. Лучше использовать не натриевые, а калиевые соли, так как они более растворимы. После фильтрования оба раствора сливают в соотношении 1:2, хорошо перемешивают и оставляют при комнатной температуре для кристаллизации. Чтобы повысить число центров кристаллизации, целесообразно предварительно внести в сосуд, в котором ведут осаждение, немного

стеклянной ваты. Через некоторое время начинается выделение Pb_3O_4 , продолжающееся несколько дней. Продкт собирается на дне сосуда в виде тонкого красного кристаллического порошка. Кроме того он может осаждаться в форме многочисленных крупных блестящих кристаллов (палочкообразных) на стенках сосуда и на стеклянной вате. После завершения кристаллизации основную часть раствора сливают, а осадок отсасывают на стеклянном нутч-филт্রে. Кристаллы промывают абсолютным спиртом до отсутствия щелочной реакции фильтрата и, наконец, высушивают в вакуумном эксикаторе над гидроксидом калия. Полученный Pb_3O_4 имеет квалификацию “чистый для анализа”.

Гидроксоплюмбит калия $K_2Pb(OH)_6$ удобнее получать добавлением раствора нитрата свинца к концентрированному раствору гидроксида калия. Полученные кристаллы лучше промывать водой до удаления щелочности.

Еще более крупные монокристаллы можно получить из PbO_2 и гидроксида натрия в стальном баллоне в присутствии воды при 335-375 °С.

Свойства. Кристаллическая решетка тетрагональная ($a = 8,788 \text{ \AA}$; $c = 6,551 \text{ \AA}$). $t_{пл.} 830 \text{ }^\circ\text{C}$ (под давлением); $d 9,07$. При нагревании до $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит с отщеплением кислородом в PbO . Химические свойства те же, что и у обыкновенных мелкодисперсных препаратов. В продажу поступает под названием сурик.

1.6.7. Получение кристаллического PbS . [4] т.3, с.845.

В то время как при осаждении растворов солей свинца действием сероводорода в присутствии кислоты получаются либо совершенно аморфные, либо частично кристаллические осадки PbS , при взаимодействии раствора тетрагидроксоплюмбата(II) натрия с тиомочевинной при нагревании образуется однородный кристаллический PbS с приблизительно одинаковыми размерами кристаллов.

75 г $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л дистиллированной воды и добавляют к раствору столько твердого гидроксида натрия, чтобы выпавший вначале осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ количественно переходил в раствор в виде $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$. Одновременно готовят раствор 17 г тиомочевина (чистейшей) в 1 л дистиллированной воды. После фильтрования сливают равные объемы обоих растворов и при перемешивании нагревают смесь в стакане до кипения. При 38—40 °С жидкость окрашивается в коричневый цвет, а при ~50 °С на дне и на стенках начинает образовываться блестящее зеркало PbS . Если зеркало при дальнейшем нагревании будет вызывать толчкообразное кипение жидкости, то раствор переливают в другой сосуд. Для полного выделения PbS жидкость необходимо кипятить в течение 10 мин. Тяжелый кристаллический осадок отсасывают, основательно промывают холодной водой до отсутствия щелочной реакции и высушивают в вытяжном шкафу. Выход количественный. “Чистый для анализа” препарат дает четкую рентгенограмму. Под микроскопом наблюдаются однородные хорошо образованные кристаллы.

Щелочной раствор гидроксоплюмита удобнее получать добавлением раствора нитрата свинца к концентрированному раствору щелочи до появления осадка. По приведенной методике часто происходит выпадение кристаллических форм оксида свинца (II): желтого - массикота или красного - глета. Из рентгенограммы полученного кристаллического сульфида свинца можно определить преимущественную ориентацию кристаллов.

Свойства. Свинцово-серый кристаллический порошок с металлическим блеском. $t_{\text{пл.}}$ 1114 °С; $t_{\text{кип.}}$ 1281 °С, d 7,57 г/см³ (22 °С). Кристаллическая структура типа В ($a = 5,936 \text{ \AA}$). Химические свойства такие же, как у обыкновенного аморфного и частично закристаллизованного препарата. Обладает свойствами полупроводника.

1.6.8. Сульфид олова (II), кристаллический SnS . [4] с. 3, с.829.

Способ 1. Получение препарата из элементов нельзя провести в одну стадию, так как при высокой температуре часть серы испаряется раньше, чем вступает в реакцию. По этой причине необходимо брать избыток серы, а полученный на первой стадии продукт реакции сплавлять с дополнительным количеством серы до тех пор, пока не будет достигнут состав, приблизительно отвечающий формуле SnS . Полученный препарат очищают в потоке водорода.

В закрытую с одной стороны фарфоровую трубку вносят серу (несколько граммов) и нагревают ее в печи до $\sim 900^\circ\text{C}$. Затем в наполненную парами серы фарфоровую трубку порциями вносят смесь олова с двойным (по отношению к рассчитанному) количеством серы. При этом образуется частично расслоившийся плав, верхний слой которого содержит кристаллы SnS в форме крупных листочков, а нижний обогащен оловом. После охлаждения продукт измельчают, смешивают с таким же, как и в первый раз, количеством серы и вносят в нагретую трубку. Часто уже при повторном нагревании образуется однородный плав, состав которого примерно соответствует формуле SnS . В противном случае нагревание должно быть продолжено либо с добавкой, либо без добавки серы в зависимости от результатов анализа. Для очистки сырой продукт переносят в открытую с обеих сторон фарфоровую трубку и возгоняют его из лодочки в потоке водорода при температуре ярко-красного каления. При сравнительно низкой температуре отгоняется избыток серы, иногда содержащийся в продукте реакции. При более сильном нагревании испаряется чистый сульфид олова, который конденсируется вблизи лодочки в виде блестящих кристаллов.

Способ 2. В качестве исходного материала служит чистейший, совершенно безводный KSCN , который получают путем многократной перекристаллизации промышленного препарата из кипящего 96%-ного этанола с последующим просушиванием в вакууме при 100°C . Около 10 частей этой соли расплавляют в фарфоровом тигле под сильной тягой (*выделяется CO !*) и выдерживают при $\sim 450^\circ\text{C}$ до появления синей краски (*видимо, окраски*), после

чего постепенно вносят в расплав 1 ч. чистого SnO_2 . Реакция сопровождается сильным выделением газов. Перед каждой новой добавкой SnO_2 нужно выждать, пока не образуется прозрачный легкоподвижный расплав. Во время реакции температуру расплава не следует сильно повышать, иначе образовавшийся сульфид олова перейдет в K_2SnS_3 . После внесения последней порции SnO_2 нагревание продолжают в течение еще 15 мин и затем дают расплаву постепенно охладиться. Остаток после обработки серого плава водой представляет собой кристаллический сульфид олова SnS , по чистоте соответствующий квалификации “чистый для анализа”.

Свойства. Темная свинцово-серая кристаллическая масса с синеватым металлическим блеском; мягкая, легко растирается в порошок и оставляет след на бумаге; полупроводник (ширина запрещенной зоны 1,25 эВ). Кристаллическая решетка ромбическая ($a = 4,33 \text{ \AA}$; $b = 11,18 \text{ \AA}$; $c = 3,98 \text{ \AA}$). $t_{\text{пл.}}$ 880 °C; при затвердевании расплава в интервале 600—400 °C наблюдается заметное увеличение объема (полиморфный переход 584 °C), и поэтому тонкостенные сосуды разрываются; $t_{\text{кип.}}$ 1210 °C (в инертном газе); $d \sim 5,1$. Возгоняется без разложения в потоке водорода. При сильном нагревании на воздухе окисляется с образованием SnO_2 . В 100 г воды при 18 °C растворяется $1,36 \cdot 10^{-6}$ г SnS . Растворяется в концентрированной соляной кислоте и в желтом сульфиде аммония (полисульфиде аммония), вступая с ними в реакции.

KSCN — бесцветные гигроскопичные кристаллы: ромбические (α), тетрагональные (β, γ). d 1,89. $t_{\text{пл.}}$ 177 °C, выше 500 °C - разлагается.

1.6.9. Иодид олова (II) SnI_2 . [4] т.3, с. 824-825.

Способ 1. Чистое олово обливают в колбе со шлифом концентрированной иодоводородной кислотой, взятой в избытке. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят смесь в течение продолжительного времени, пока весь металл не перейдет в раствор и не начнут выделяться красные кристаллы SnI_2 . Реакционную смесь охлаждают. Выделяющийся при этом в больших

количествах продукт отделяют на стеклянном фильтре с отсасыванием и для очистки перекристаллизовывают из спирта. Затем его высушивают в вакуумном эксикаторе над P_4O_{10} . При особо высоких требованиях к качеству препарата его можно подвергнуть дальнейшей очистки путем перегонки в высоком вакууме в кварцевой установке.

Способ 2. SnI_2 получают взаимодействием металлического олова с иодом в растворе соляной кислоты, причем во избежание окисления олова до $Sn(IV)$ реакцию целесообразно проводить в атмосфере инертного газа.

В колбе со шлифом, снабженной обратным холодильником, нагревают 10 г чистого олова с 14 г иода в 90 мл 2 М HCl до тех пор, пока не израсходуется весь металл. Затем к смеси прибавляют оставшееся олово порциями приблизительно по 0,5 г, пока раствор не окрасится в чисто светло-желтый цвет, а внесенное олово не будет сохранять металлический блеск в течение 10 мин после прибавления. Сразу же после этого раствор фильтруют в горячем состоянии. При охлаждении до комнатной температуры из него полностью выкристаллизовывается SnI_2 . Продукт отсасывают на стеклянном нутч-фильтре, промывают разбавленным раствором соляной кислоты и высушивают в вакууме над гидроксидом калия или силикагелем. Выход практически количественный.

В пробирку наливают соляную кислоту (5 М) добавляют иод и избыток олова (фольга). Смесь нагревают до осветления окраски. Горячий раствор сливают с избытка металла. После охлаждения раствора кристаллы отделяют на стеклянном фильтре.

Способ 3. SnI_2 осаждается при сливании водных растворов $SnCl_2$ и иодида калия приблизительно одинаковых концентраций. Препарат получается менее чистым, чем по способу 1.

Свойства. Красное кристаллическое вещество. Кристаллическая решетка моноклинная ($a = 14,17 \text{ \AA}$; $b = 4,535 \text{ \AA}$; $c = 10,87 \text{ \AA}$; $\beta = 92,0^\circ$). $t_{пл.} 320^\circ C$; $t_{кип.} 714^\circ C$; $d 5,28 (25^\circ C)$. В 100 г воды растворяется 0,96 ($19,8^\circ C$), 1,72 ($49,5^\circ C$) и

3,70 (97,3 °C) г SnI_2 . При нагревании растворяется также в хлороформе, сероуглероде и бензоле.

1.6.10. Иодид олова (IV) SnI_4 . [4] т.3, с. 825.

В колбе со шлифом к смеси 12 г гранулированного олова с 40 г иода приливают 75 мл тетрахлорида углерода. К колбе присоединяют обратный холодильник и осторожно нагревают. После того как реакция началась, баню, на которой велось нагревание, тотчас убирают. Когда кипение раствора прекратится, колбу снова нагревают до тех пор, пока не прореагирует весь иод. Это можно легко определить по изменению окраски жидкости из фиолетовой в оранжево-красную, а также по отсутствию в колбе окрашенных паров. Кроме того, стекающий из обратного холодильника конденсат становится окрашенным (*видимо, неокрашенным*). После этого холодильник удаляют, раствор нагревают до сильного кипения и быстро отфильтровывают от непрореагировавшего олова на обогреваемом нутч-фильтре. Остаток после фильтрования промывают 10 мл кипящего тетрахлорида углерода. Промывную жидкость объединяют с фильтратом. Выделившиеся после охлаждения раствора на бане со льдом кристаллы SnI_4 отсасывают. Еще одну фракцию SnI_4 можно получить при охлаждении предварительно упаренного фильтрата. Общий выход составляет около 44 г (90%). Продукт можно перекристаллизовать из тетрахлорида углерода.

Свойства. Оранжево-красные кристаллы октаэдрической формы. Кристаллическая решетка кубическая ($a = 12,273 \text{ \AA}$). $t_{\text{пл.}} 143,4^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 348,4^\circ\text{C}$; $d_{4,5}$. Водой гидролитически расщепляется; растворяется без разложения в тетрахлориде углерода, хлороформе, сероуглероде, бензоле, этаноле, диэтиловом эфире и метилениодиде.

1.7. Бор.

1.7.1. Борид алюминия AlB_{12} . [4] т.3, с. 856-857.

Хорошо высушенную смесь 50 г B_2O_3 , 75 г серы и 100 г алюминия поджигают в шамотовом тигле с помощью смеси 7 г магниевого порошка и 5 г BaO_2 . После охлаждения плав извлекают из тигля, крупно измельчают и длительно кипятят с водой. Когда образовавшийся Al_2S_3 полностью прогидролизуется, твердые остатки отделяют и выбирают из них сплавленные частички (корольки). Насколько возможно, корольки отделяют от механических примесей и затем нагревают с соляной кислотой до тех пор, пока на дне сосуда не останутся лишь черные блестящие кристаллы очень чистого AlB_{12} (α -модификация).

Если к вышеназванной исходной смеси прибавить мелкий порошок угля, получают β -модификацию AlB_{12} , которая образуется в присутствии углерода, кремния и некоторых переходных металлов. Углерод встраивается в решетку бориды алюминия; предельное содержание его в бориде отвечает составу $Al_3C_2B_{48}$. Для получения последнего используют следующую смесь: 130 г алюминия, 75 г серы, 60 г B_2O_3 и 2,5 г графитового порошка. Далее поступают, как описано выше. Углеродсодержащий β - AlB_{12} также можно выделить в виде хорошо образованных кристаллов.

Свойства. Параметры кристаллических решеток модификаций AlB_{12} приведены ниже:

	тип решетки	a, Å	b, Å	c, Å
α - AlB_{12}	тетрагональная	10,16	-	14,28
β - AlB_{12}	ромбическая	12,34	12,63	5,08
		6,17	12,63	10,16

β - AlB_{12} может быть использован как исходное вещество при получении других кристаллических боридов.

1.7.2. Нитрид бора BN. [4] т.3, с.873.

Способ 1. 1 часть тонкоизмельченной борной кислоты растирают с 2 частями чистого $Ca_3(PO_4)_2$. Порошок обезвоживают в гессенском тигле и

получают пористую смесь обоих компонентов. В крышке тигля имеется отверстие, в которое почти до дна вставлена глиняная трубка. Тигель нагревают в пламенной печи и пропускают через глиняную трубку умеренный поток аммиака. По окончании реакции содержимое тигля охлаждают, перемешивают с небольшим количеством воды и нагревают до кипения с соляной кислотой, взятой в количестве, необходимом для растворения фосфата. Оставшийся VN промывают путем декантации подкисленной водой до отсутствия в промывных водах ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} . Осадок фильтруют с отсасыванием, еще раз промывают водой, высушивают на глиняной тарелке и затем в вакуумном эксикаторе. Выход 80-90% в расчете на V_2O_3 . Полученный таким способом VN содержит небольшое количество V_2O_3 (несколько процентов).

Способ 2. К взятому с избытком жидкому аммиаку приливают по каплям в потоке водорода VBr_3 . После испарения аммиака белый, чувствительный к влаге остаток быстро переносят в трубку для сжигания и постепенно нагревают в потоке сухого аммиака до 750°C . Таким способом получают чистый VN с теоретическим выходом.

Способ 3. Газовую смесь, состоящую из водорода и VCl_3 , смешивают с избытком аммиака при 500°C в передней части кварцевой трубки. В средней части трубки температуру поднимают от 500 до 1000°C . Когда реакция закончится, аммиак продолжают пропускать при 1000°C еще в течение 1ч. этим методом также получают чистый VN.

Способ 4.

(“Анорганикум” под ред. Л.Кольдица, т.2, с.609, М., ”Мир”,(1984))

1 весовую часть плавленого тонкоизмельченного V_2O_3 хорошо перемешивают с 1,5—2 весовыми частями мочевины и нагревают в закрытом крышкой фарфоровом тигле (под конец до светло-красного каления). Образовавшуюся массу растирают и промывают с водой, к которой добавлено несколько капель

соляной кислоты. Затем смесь отсасывают и нитрид бора высушивают в сушильном шкафу.

Удобнее вместо оксида бора использовать борную кислоту в исходной смеси. Первичное нагревание провести в открытом тигле под тягой. Когда первоначальный расплав при нагревании даст твердый остаток, его перетереть, закрыть тигель крышкой и прокалить на воздуходувной горелке.

Свойства. Полученный при температуре ниже 1000 °С BN рентгеноаморфен или обладает слоистой структурой с большим числом вакансий. При последующем нагревании препарат превращается в BN с гексагональной кристаллической решеткой. $t_{пл.}$ 2800 °С; d 2,34. При очень высоких давлениях образуется BN с кубической структурой типа сфалерита ($a = 3,615 \text{ \AA}$). Медленно гидролизуются кипящей водой.

1.7.3. Фосфат бора BPO_4 . [4] т.3, с.879.

Для получения этого препарата смесь эквивалентных количеств чистых H_3BO_3 и H_3PO_4 нагревают до 80—100 °С или упаривают раствор обеих кислот, содержащий эквивалентные количества исходных компонентов, на водяной бане. Полученные таким образом аморфные вещества прокаливают при 1000 °С в течение 2 ч, после чего они полностью кристаллизуются. Вместо H_3PO_4 можно использовать $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, взятый в соответствующих количествах.

Свойства. Кристаллическая решетка тетрагональная ($a = 4,332 \text{ \AA}$; $c = 6,640 \text{ \AA}$). Плохо растворяется в воде, негигроскопичен; не растворяется в разбавленных кислотах; термически устойчив. Растворяется в едких щелочах.

Второй семестр.

1. Щелочные металлы.

2.1.1. Получение гидрокарбоната натрия. [6] с. 167.

(получение карбоната натрия, гидролиз, определение чистоты продукта).

50 мл 10%-го раствора аммиака насытить при комнатной температуре хлоридом натрия. Профильтровать раствор, налить в колбу, закрыть ее неплотно корковой пробкой (*ватный тампон*) с газоотводной трубкой, доходящей почти до дна. Пропускать через полученный раствор диоксид углерода (из баллона или аппарата Киппа) до тех пор, пока не прекратится выделение осадка. (*Для дополнительного контроля за протекающими процессами можно поместить в колбу термометр и контролировать температуру раствора при пропускании CO_2 .*) Отделить кристаллы на воронке Бюхнера, промыть их этиловым спиртом и высушить при комнатной температуре на воздухе. (*Фильтровать удобнее на стеклянном фильтре, для удаления примесей промывать холодной дистиллированной водой. Для контроля примесей хлорид-ионов пробу гидрокарбоната растворить в воде, подкислить азотной кислотой и добавить раствор нитрата серебра.*) Написать уравнения реакций.

Познакомиться с величинами растворимости солей, которые могут образоваться в аммиачном растворе хлорида натрия, насыщенном диоксидом углерода. Объяснить последовательность процессов, происходящих в этой реакционной смеси.

Небольшое количество соли растворить в дистиллированной воде и проверить действие раствора на лакмус, фенолфталеин и универсальный индикатор. (*Часть раствора с добавленным фенолфталеином нагреть в стакане с водой.*) Объясните наблюдаемые явления.

Получение карбоната натрия. На дно фарфорового тигля поместить 0,5 г гидрокарбоната натрия и прокалить его на газовой горелке в течение 20-30 мин.

Полученное после прокаливания вещество (каков его состав?) растворить в воде и испытать отношение этого раствора к индикаторам: фенолфталеину, метилроту, универсальному индикатору. Что наблюдается?

Какая соль сильнее гидролизует: карбонат или гидрокарбонат натрия? Почему?

Написать формулы веществ, известных под названиями: сода кристаллическая, сода кальцинированная, сода двууглекислая, сода каустическая.

2.1.2. Получение гидроксида натрия из карбоната натрия. [6] с.166.
(кинетика превращения).

Растворить в 100 мл воды 14 г безводного карбоната натрия (объем воды и навеску карбоната натрия можно варьировать). Аликвоту раствора соды (для данной концентрации ~0,1 мл) оттитровать 0,1 М раствором кислоты (соляной или азотной) сначала с индикатором фенолфталеином, затем (после обесцвечивания раствора) добавить 2-3 капли метилоранжа и продолжать титрование до перехода окраски. Записать оба полученных результата. Титрование лучше проводит при перемешивании раствора на магнитной мешалке, добавив к отобранной пробе 10 - 15 мл дистиллированной воды. Титрование повторить 2 - 3 раза до получения сходящихся результатов как в общих объемах раствора кислоты, пошедшего на титрование, так и соотношения 1:1 для объемов кислоты на каждой стадии титрования с разными индикаторами.

Раствор карбоната натрия поместить в плоскодонную колбу и поставить ее на магнитную мешалку, отрегулировать вращение мешалки и, зафиксировав время, всыпать навеску гидроксида кальция, превышающую стехиометрию на

~10%. В начале процесса через каждые 5 мин отбирать пробы для определения соотношения гидроксида и карбоната в растворе. Для этого, остановив вращение мешалки, отлейте 10 мл взвеси на сухой бумажный фильтр, помещенный на стеклянную воронку. Аликвоту фильтрата оттитруйте кислотой, используя оба индикатора. При перемешивании колба закрывается резиновой пробкой. Если соотношение меняется мало можно увеличивать время перемешивания. Остаток в колбе оставьте на ночь и проведите контрольное титрование через сутки (неделю).

На основании полученных данных постройте временную зависимость степени превращения карбоната в гидроксид. Определите равновесные концентрации гидроксид- и карбонат-ионов в растворе. Сравните эти значения с рассчитанными по данным произведений растворимости гидроксида и карбоната кальция.

Работу можно повторить, изменяя (уменьшая) исходную концентрацию карбоната натрия и/или избыток (увеличивая) гидроксида кальция.

2.1.3. Малорастворимые соли щелочных металлов. [6] с.167.

Карбонат лития. К 2-3 мл насыщенного (необязательно) раствора сульфата или хлорида лития прилить насыщенный (необязательно) раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Ознакомиться с растворимостью в воде карбонатов щелочных металлов.

(К раствору соли лития добавить раствор гидрокарбоната натрия. Раствор нагреть.)

Фосфат лития. К раствору соли лития добавить раствор гидрофосфата натрия. Смесь нагреть.

Малорастворимые соли натрия и калия (калиевой подгруппы и аммония).

1. К 0,5 мл нейтрального раствора какой-либо соли натрия прибавить несколько капель раствора цинкуранилацетата. Отметить цвет выпавшего осадка. Написать уравнение реакции. *(Эту реакцию можно проводить в*

капельном варианте под микроскопом и зарисовать огранку образующихся кристаллов.)

2. К 1 мл насыщенного (необязательно) нейтрального раствора какой-либо соли калия прилить раствор гидротартрата натрия или (и) перхлората натрия. Если осадок сразу же не выпадает, ускорить появление осадка трением стеклянной палочки о внутренние стенки пробирки. Написать уравнения реакций. (*Рассмотрите и зарисуйте огранку кристаллов под микроскопом.*)

Какие малорастворимые соли натрия, калия (калиевой подгруппы) и лития еще известны (см. учебник)? Какие реакции используются в промышленности для разделения щелочных металлов?

2. Магний, щелочноземельные металлы.

2.2.1. Основной карбонат магния, карбонат магния .[6] с.176, [5] с.220.

(зависимость состава от условий получения)

Осадок основного карбоната магния можно получить при сливании растворов карбоната натрия и сульфата магния. Можно исследовать состав осадка от порядка сливания реагентов (добавление раствора карбоната натрия к раствору сульфата магния или наоборот), температуры проведения процесса. Полученные осадки отфильтровать на бумажном фильтре, промыть дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах карбонат- и/или сульфат-ионов. Высушить вместе с фильтром и отделить от бумаги в сухом состоянии.

Анализ (соотношение $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$). _

Навеску тщательно растертого препарата поместить в коническую колбочку с 10 - 15 мл дистиллированной воды. Перемешивая на магнитной мешалке, оттитровать 0,1 М раствором кислоты (соляной или азотной) сначала в присутствии фенолфталеина, а затем с метилоранжем (аналогично 2.1.2).

Содержание магния.

Навеску основного карбоната прокалить в фарфоровом тигле на газовой горелке до постоянного веса.

Из полученных данных рассчитайте состав препарата.

Получение среднего карбоната магния.

а) [5] Чистую сухую двуокись углерода пропускают через трубку, заполненную основным углекислым магнием, нагретую до 150 - 220 °С. Реакцию ведут до тех пор, пока масса порошка не станет постоянной. Охлаждают в токе CO_2 .

б) Свежеполученную суспензию основного карбоната магния (тщательно отмытую от посторонних ионов) насыщают при комнатной температуре углекислым газом до полного растворения осадка. Полученный раствор оставляют при комнатной температуре на длительное время. Карбонат магния ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) кристаллизуется из раствора в форме блестящих игольчатых кристалликов, обычно срастающиеся в шарики или комочки. Полученные кристаллы могут быть отфильтрованы и их состав установлен, аналогично составу основного карбоната.

2.2.2. Перевод сульфата бария в растворимые соединения. [6] с.183.

(обменная реакция с карбонатом натрия).

Используя значения произведений растворимости сульфата и карбоната бария, оцените, в каких соотношениях надо взять сульфат бария и карбонат натрия (раствор), чтобы при достижении равновесия осадок - раствор сульфат бария мог полностью перейти в карбонат. Во сколько раз можно сократить расход карбоната натрия, если этот процесс проводить циклически: удаляя отработанный раствор карбоната и добавляя новую порцию?

Проведите этот процесс, взяв навеску сульфата бария ~2 г. Обменную реакцию можно проводить в химическом стакане на 100, время кипячения можно варьировать.

Содержание карбоната бария в полученном препарате можно определить титрованием суспензии полученного препарата 0,1 М раствором

кислоты (соляной или азотной) в присутствии метилоранжа до необратимого перехода окраски индикатора.

2.2.3. Сульфаты щелочноземельных металлов.

(Взаимодействие с концентрированными растворами тиосульфата натрия и сульфата аммония.)

Осадите сульфаты кальция, стронция, бария. Осадки отмойте декантацией. Проверьте растворимость полученных осадков в концентрированных растворах тиосульфата натрия и сульфата аммония.

2.2.4. Получение кристаллических модификаций карбоната кальция.

(Кальцит и арагонит.)

1. Через раствор гидроксида кальция пропустите ток очищенного углекислого газа до полного растворения выпадающего вначале осадка. Полученный раствор разделите на две части. Одну пробирку с раствором заткните ватным тампоном и оставьте на неделю, а вторую - нагрейте до кипения. Под микроскопом сравните огранку выпавших кристаллов. Если полученного осадка достаточно, сделайте рентген препаратов.

3. Алюминий.

2.3.1. Основной сульфат алюминия (со структурой Кеггина) $\text{Na}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4$ (Acta Chim.Scand., 1960, v.19, p.769-897).

Навеска 1 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0041 моль) растворяется в 100 мл воды и нагревается на водяной бане ~ до 80 °С. До 50 мл разбавляется 10 мл 1 М раствора NaOH и нагревается до ~80 °С. Нагретый раствор гидроксида натрия медленно, при перемешивании добавляется к раствору хлорида алюминия. При этом периодически появляется легкая опалесценция, исчезающая при перемешивании раствора. Полученный раствор выдерживается на водяной бане 30 мин. Раствор, содержащий 0,5 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды, нагревается до 80 °С и добавляется к горячему раствору соли алюминия. В случае выпадения осадка из горячего раствора его необходимо профильтровать

на воронке для горячего фильтрования. Раствор оставить на ночь (или на неделю) для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделить на стеклянном фильтре. Основной сульфат кристаллизуется в кубической решетке с параметром $a = 17,9 \pm 0,1$ А. Для полученного препарата можно сделать рентгенофазовый анализ.

Для уточнения процессов, протекающих при гидролизе солей алюминия можно провести рН-метрическое титрование алюмокалиевых квасцов щелочью.

Аликвоту раствора алюмокалиевых квасцов ($\sim 10^{-3}$ моль) перенесите в стаканчик на 100 мл, поставьте его на магнитную мешалку и опустите электроды рН-метра. Если объема раствора не хватает для погружения электродов, можно добавить отмеренный объем дистиллированной воды. Над стаканом укрепите бюретку на 50 мл, заполненную раствором 0,1 М КОН, так чтобы щелочь при добавлении не попадала на электроды. Начальный участок титрования (до выпадения осадка) лучше проводить, добавляя раствор щелочи по каплям (оцените объем капли для данной бюретки). После перемешивания раствора (установление равновесия) производится измерение рН. На втором участке - после образования осадка, рН раствора при приливании щелочи меняется незначительно ("плато") и можно увеличить объем добавляемого раствора щелочи до 0,5 мл. При возрастании значений рН добавляемый объем щелочи необходимо уменьшить. Титрование можно завершать после растворения осадка (и небольшого избытка щелочи). Полученный раствор можно оттитровать в обратную сторону раствором кислоты (0,1 М H_2SO_4) до исходного значения рН раствора алюмокалиевых квасцов

Можно провести обратное рН-метрическое титрование раствора щелочи раствором алюмокалиевых квасцов. В стаканчик на 100 мл наливают 50 мл 0,1 М раствора КОН, стаканчик помещают на магнитную мешалку и опускают электроды рН-метра. Бюретку с раствором алюмокалиевых квасцов укрепите над стаканом. Титрование проводите, фиксируя объем добавленного раствора и

значения pH после установления равновесия. В процессе титрования отметьте объем, при котором появляется осадок.

2.3.2. Безводный хлорид алюминия $AlCl_3$. ($NaAlCl_4$). [4] т.3, с.893-894, 896-897.

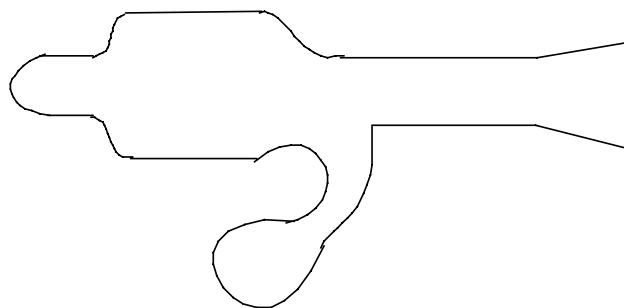
К концу широкой трубки (диаметром 25-40 мм) из тугоплавкого стекла с помощью пробки с двумя отверстиями присоединяют бутыл с широким горлом и трубку для ввода газа. Можно использовать также круглодонную колбу с длинным горлом, к которому достаточно близко примыкает реакционная трубка (тогда отпадает необходимость в пробке). Трубку помещают в электрическую печь. Во избежание закупорки трубки возгоном расстояние приемника от горячей зоны не должно превышать 8 см. Пробку защищают от нагрева асбестом. В реакционную трубку загружают фарфоровую лодочку с алюминиевыми стружками или опилками. Затем через трубку пропускают сухой HCl по направлению к приемнику. Соединительные шланги должны быть как можно короче. После вытеснения всего воздуха хлороводородом печь медленно нагревают до образования белого тумана. Затем усиливают нагрев и повышают скорость пропускания HCl, чтобы избежать преждевременной конденсации сублимата. Процесс ведут до полного взаимодействия металла.

Свойства. Бесцветные прозрачные кристаллы в форме гексагональных табличек. Структура моноклинная, псевдогексагональная ($a = 5,92 \text{ \AA}$; $b = 10,22 \text{ \AA}$; $c = 6,16 \text{ \AA}$; $\beta = 108^\circ$). $t_{\text{пл.}}$ 193°C (под давлением); $t_{\text{возг.}}$ 180°C ; d 2,465 (17°C), $d_{\text{ж}}$ 1,31 (200°C).

Тетрахлороалюминат натрия $NaAlCl_4$.

Для синтеза используют стеклянный прибор, схематически представленный на рис. 282, хорошо вымытый, высушенный и плотно закрытый.

Рис.282. Часть прибора для синтеза NaAlCl_4 .



В грушевидный сосуд с расширением (в потоке сухого N_2) помещают NaCl высокой чистоты и свежевозогнанный AlCl_3 , взятые в стехиометрических количествах. В нормальный шлиф вставляют трубку, оттянутую в капилляр. Прибор откачивают на диффузионном насосе и отпаивают, затем погружают по возможности полностью в масляную баню с температурой 200-240 °С. Хлорид алюминия, конденсирующийся на более холодной части прибора, отгоняют, нагревая открытым пламенем горелки. Когда реакционная масса превратится почти в прозрачный расплав, его горячим (через трубку) переливают в боковую колбу. при охлаждении продукт затвердевает.

Свойства. Бесцветное вещество. Структура ромбическая ($a = 10,36 \text{ \AA}$; $b = 9,92 \text{ \AA}$; $c = 6,21 \text{ \AA}$); $\text{Al} - \text{Cl}$ в тетраэдре 2,12 $\text{\AA}$. $t_{\text{пл.}}$ 156 °С.

Тетрахлороалюминат натрия можно получить в небольшой открытой ампуле, приготовленной из стеклянной трубочки (~ 100 мм). На дно ампулы помещается хлорид алюминия и сверху засыпается стехиометрическим количеством сухого хлорида натрия. Ампула закрывается ватным тампоном и помещается в песчаную баню (заполненная веществом часть ампулы целиком погружается в песок). Баня нагревается газовой горелкой до образования прозрачного расплава (температуру можно фиксировать термометром, помещенным в песок рядом с ампулой).

2.3.3. $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Inorg.Synth. v.1, p.36.

Гидроксид алюминия, полученный осаждением избытка раствора аммиака на раствор, содержащий 5 г гексагидрата хлорида алюминия (или нитрата алюминия), тщательно отмыть от образовавшихся ионов декантацией.

Полученный гидроксид перенести в фарфоровую чашку, помещенную на водяную баню. Осадок растворить при нагревании добавлением кислого оксалата калия (~ 7,7 г). Раствор упарить до объема 15-20 мл и при охлаждении закристаллизовать. Кристаллы отфильтровать на стеклянном фильтре и высушить на воздухе.

2.3.4. Ацетилацетонат алюминия. [4] т.3, с.912, Inorg.Synth. v.2, p.36.

К водному раствору нитрата алюминия при перемешивании приливают ацетилацетон в небольшом избытке, а затем постепенно — разбавленный раствор аммиака. При этом с количественным выходом выпадают кристаллы ацетилацетоната алюминия.

Свойства. Кристаллизуется в форме табличек или призм с перламутровым блеском. $t_{пл.}$ 192 - 194 °C; $t_{возг.}$ 140 °C (10 мм рт.ст.); в 1,27 (20 °C). При нагревании на воздухе разлагается. Не растворяется в воде; легко растворяется в спирте, эфире, бензоле. Может быть перекристаллизован из ацетона.

В 30 мл воды растворяют 5 г алюмокалиевых квасцов, 4 г мочевины и полученный раствор помещают в 50 мл колбочку со стандартным шлифом (14,5 мм). Добавляют 3 мл ацетилацетона (d 0,976 г/см³). К колбе присоединяют обратный холодильник. Раствор кипятить 30-40 минут. Образовавшийся ацетилацетонат алюминия отфильтровать на стеклянном фильтре, промыть дистиллированной водой и высушить.

Небольшое количество (~0,5 г) высушенного ацетилацетоната алюминия поместить в пробирку, закрепить ее в наклонном состоянии в штативе над асбестовой сеткой и осторожно нагреть горелкой. Кристаллы возогнанного ацетилацетоната алюминия можно рассмотреть под микроскопом.

4. Титан.

2.4.1. Тетрахлорид титана. ($\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TiCl}_6 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$). [6] с.191-192.

1.Получение тетрахлорида титана хлорированием титановой губки.

(Опыт проводится под тягой !) Собрать прибор (рис.114). В реакционную трубку из кварцевого стекла поместить 2 г титановой губки. Пропустить через систему ток тщательно осушенного с такой скоростью, чтобы был возможен счет пузырьков газа, проходящего через промывную склянку 5. После заполнения прибора хлором начать осторожно обогреть реакционную трубку в том месте, где лежит металл, при помощи газовой горелки со щелевой насадкой. Реакция идет с сильным раскаливанием металла. Необходимо регулировать пламя горелки. Чтобы тепло не рассеивалось, следует прикрыть трубку на металлом куском асбеста. Что наблюдается? Записать уравнение реакции.

После того как весь титан прореагировал, собравшуюся в приемнике жидкость перенести в прибор для перегонки (рис.24), опустив в колбу несколько стружек меди. Отогнать, нагревая колбу пламенем газовой горелки, фракцию, кипящую при температуре 136°C , в предварительно взвешенную колбу с пробкой. Взвесить колбу с веществом, рассчитать выход продукта. Изменился ли цвет продукта после перегонки?

Испытать отношение тетрахлорида титана (в отдельных стаканчиках) к воде и концентрированному раствору соляной кислоты. Что наблюдается? написать уравнение реакций.

(Предлагаемое исходное количество титана дает возможность получить только 7,9 г продукта или 4,6 мл, что явно недостаточно для выполнения этой работы.)

Свойства. Бесцветная или светло-желтая дымящая на воздухе жидкость. $t_{\text{пл.}} = -23^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 136,5 - 138,1^\circ\text{C}$. $d\ 1,726$.

2. Получение гексахлортитаната (IV) аммония.

К 0,5 мл полученного в предыдущем опыте тетрахлорида титана прилить 5 мл хлористоводородной кислоты(1:1). Раствор охладить до 0 °С и добавить к нему 0,4 г хлорида аммония. не прекращая охлаждения, через раствор в течение 20 мин пропустить газообразный хлорид водорода. После этого перемешать реакционную смесь до прекращения образования осадка. Осадок быстро отсосать с помощью стеклянного фильтра №3 (без заключительного просасывания воздуха). Кристаллы высушить фильтровальной бумагой, поместить в стеклянный бюкс. Для длительного хранения смочить кристаллы несколькими каплями концентрированной хлористоводородной кислоты и поместить в закрытый сосуд.

(Используемое количество $TiCl_4$ слишком мало: максимальный выход - 1.35 г продукта. Растворять удобнее приливая $TiCl_4$ к концентрированной соляной кислоте (меньше разбрызгивание). Хлорид аммония лучше вносить в раствор до охлаждения, количество хлорида аммония необходимо увеличить (молярное соотношение в предлагаемой методике -1:1,64). Для полноты осаждения можно использовать раствор уротропина в концентрированной соляной кислоте без дополнительного высаливания хлороводородом. Полученный осадок необходимо тщательно профильтровать и высушить в эксикаторе. Высушенный продукт хранится хорошо.)

2.4.2. $[TiCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$

Титановую губку (3-4 г) растворить в минимальном количестве соляной кислоты. Из полученного раствора гидрат трихлорида титана (III) высолить газообразным хлороводородом при охлаждении стакана с раствором водой со льдом (снегом). Полученные кристаллы тщательно отфильтровать на стеклянном фильтре.

2.4.3. $K_3[Ti(C_2O_4)_3(H_2O)] \cdot nH_2O$. Acta Chim.Inorg.**174** (2)205-208(1990).

К 12 мл воды добавить 1,6 г мочевины. В полученный раствор внести 0,8 г гексагидрата трихлорида титана (III). Раствор нагреть до ~60 °С. Растворить 2,8 г моногидрата оксалата калия в 8 мл воды и добавлять его по каплям в раствор соли титана. Полученный раствор охладить до комнатной температуры. Выпавшие красно-коричневые кристаллы отфильтровать на стеклянном фильтре. (СДО 9 600см⁻¹; 12 200 см⁻¹ . XR - $a=20,746(3)$ Å; $b=11,532(2)$ Å; $c=7,328(7)$ Å; $Pnma$; $z=4$)

5. Ванадий..

2.5.1. Тетрахлорид ванадия. ($V_2O_5 \rightarrow V \rightarrow VCl_4 \rightarrow VCl_3 \cdot L$) [6] с.195, 197.

а) Получение ванадия алюмотермическим методом.

Оксид ванадия (V) тщательно просушить в сушильном шкафу при 120-130 °С (*прокалить в фарфоровом тигле на газовой горелке не доводя до температуры плавления*). Приготовить смесь из 10 г оксида ванадия (V) с 6,5 г алюминия в крупинках (*алюминия лучше брать даже меньше стехиометрии - на 10 г V_2O_5 - 4,9 г Al; избыток алюминия может давать интерметаллические соединения*). Смесь поместить в шамотовый тигель, как указано на рис.127.

Приготовить 16 г зажигательной смеси (см.22.3) (*достаточно 2-3 г*). В углубление, сделанное пробиркой, вставить ленту магния и засыпать отверстие зажигательной смесью. Тигель поставить в баню с песком. Опыт проводить на полу близ вытяжного шкафа (**надеть очки !**) (*лучше проводить эксперимент в вытяжном шкафу*). Осторожно поджечь ленту магния горячей лучинкой, вставленной в длинную стеклянную трубку (**в присутствии преподавателя**). После вспышки дать остыть расплавленной массе, разбить ее и вынуть “королек” металла.

Как относится ванадий к кислотам и щелочам?

Кусочки полученного металла бросить в пробирки с концентрированными и разбавленными растворами азотной, соляной и серной кислот.

б) Получение тетрахлорида ванадия из простых веществ. Металлический ванадий (~3 г), имеющий размер зерен ~2 мм (но не порошок!), в фарфоровой лодочке поместить в трубку 1 прибора (рис.114).

Вытеснить воздух из прибора током сухого хлора и проводить нагревание при температуре 300-350 °С в течение 1-1,5 часа. В качестве приемника использовать круглодонную колбу с аллонжем, соединенную со шлифом 3. К аллонжу присоединить хлоркальциевую трубку с осушителем. (Приемником может быть пробирка Вюрца с хлоркальциевой трубкой).

Очистить полученный продукт перегонкой в приборе (рис.75, б). Собрать фракцию, кипящую при 155 °С, определить выход продукта, отметить его цвет.

Несколько капель хлорида ванадия (IV) растворить в небольшом количестве воды. Каков цвет водного раствора, почему изменилась окраска исходного продукта? Записать уравнения реакций.

в) Получение сольвата хлорида ванадия (III) - $VCl_3 \cdot L$.

Полученный тетрахлорид ванадия растворить в сухом предельном углеводороде (гексан, гептан). К полученному раствору добавить полуторный избыток ацетонитрила. Раствор оставить для кристаллизации в закрытой посуде. Выпавшие темно-зеленые кристаллы отфильтровать на стеклянном фильтре, промыть сухим гексаном.

2.5.2. $VOCl_3$ (гидролиз, рН-метрическое титрование продуктов гидролиза).[6] с.196.

а) Получение оксид-трихлорид ванадия (V) и исследование его свойств.

Поместить 5 г ванадата аммония в фарфоровый тигель. Прокалить вещество до постоянной массы при температуре 500-600 °С в тигельной печи, пропуская туда через стеклянную трубку кислород из газометра (можно прокалить в фарфоровом тигле на газовой горелке на воздухе, постоянно помешивая порошок).

Собрать прибор (рис.25). Поместить полученный оксид ванадия (V) в колбу и добавить 10 мл свежеперегнанного хлорида тионила. Нагревать колбу на водяной бане (или слабым пламенем горелки через асбестовую сетку. Осторожно!) 1,5-2 ч. Заменить обратный холодильник на дефлегматор с наклонным холодильником (рис.24).

Отогнать фракцию, кипящую при температуре 126-127 °С, осторожно нагревая колбу открытым пламенем горелки. Перенести собранную жидкость во взвешенную оттянутую пробирку. **(Надеть очки, вещество запаковать в присутствии преподавателя !)** Взвесить ампулу с веществом и остаток пробирки. Рассчитать выход в процентах.

Гидролиз оксид-трихлорид ванадия (V). **(Опыт проводить под тягой !)** Налить в чашку 3-4 мл воды и прилить несколько капель оксид-трихлорид ванадия (V). Что при этом происходит? (*Отобрать пипеткой 1 мл $VOCl_3$ и перенести в мерную колбу на 100 мл с водой. Раствор довести до метки. Отобрать мерной пипеткой аликвоту для титрования в химический стаканчик. Поместить его на рН-метр и провести титрование 0,1 М раствором КОН. Из полученных данных определить состав вещества. Отметить при каких значениях рН происходят цветовые переходы в растворе.*)

2.5.3. Гексагидрат хлорида ванадия (III). $[VCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 3H_2O$.

а) Длительно хранившийся электролитический ванадий засыпают в концентрированный раствор соляной кислоты. В результате реакции оксидов, образовавшихся на поверхности металла с соляной кислотой и дальнейшего взаимодействия металла с образовавшимися продуктами растворения получается темно-зеленый раствор, при охлаждении которого выделяются кристаллы зеленого цвета. Если образование кристаллов не происходит, то можно провести высаливание раствором концентрированной соляной кислоты

или насыщением раствора газообразным хлористым водородом. Полученные кристаллы отделяются фильтрованием на стеклянном фильтре.

б) [4], т. 5, с. 1514.

7,5 г V_2O_3 , полученного восстановлением V_2O_5 водородом (методика на с.1522), растворяют путем многочасового кипячения в 200 мл концентрированной HCl . Раствор упаривают до объема 50 мл, охлаждают ($-10 \div -20$ °C) и насыщают газообразным HCl . Выпавший $VCl_3 \cdot 6H_2O$ зеленого цвета отсасывают на пористом стеклянном фильтре, растворяют в небольшом количестве воды и заново, осаждают при охлаждении и насыщении газообразным HCl (см. также гл. 22 [4], получение $TiCl_3 \cdot 6H_2O$).

2.5.2. $K_3[V(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

5 г $VCl_3 \cdot 6H_2O$ (получение 2.5.3.) растворить в 20 мл воды, добавить раствор аммиака до полноты осаждения гидроксида. Полученный гидроксид промыть декантацией. К осадку добавить 3,6 г щавелевой кислоты и 5,2 г моногидрата оксалата калия и нагреть смесь на водяной бане до полного растворения осадка. Если объем образовавшегося раствора велик, его можно упарить на водяной бане до объема $\sim 30 - 40$ мл. Раствор охладить. Выпавшие кристаллы отделить на стеклянном фильтре.

Свойства. Темно-зеленые призматические кристаллы. В электронном спектре фиксируются полосы d-d переходов: $16\,000\text{ см}^{-1}$ ($^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$); 23099 см^{-1} ($^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$). При нагревании на воздухе выше 300 °C образуется K_3VO_4 .

2.5.5. Триванадат калия KV_3O_8 . [4] т.6, с.1892.

Эту соль получают из раствора монованадата калия (KVO_3) при добавлении уксусной кислоты в количестве 1,4 моль на 1 моль ванадата.

В стакане, помещенном в водяную баню при 75 °С, растворяют 7 г монованадата калия в 25 мл воды. К горячему раствору, имеющему концентрацию по ванадию ~2 М, при сильном перемешивании прибавляют из бюретки 70 мл 1 М раствора CH_3COOH , причем носик бюретки должен быть погружен в раствор. Скорость прибавления раствора кислоты составляет 1 мл/мин.

Раствор красного цвета выдерживают в горячей бане и затем в течение ~15 ч охлаждают до комнатной температуры. Для кристаллизации раствор охлаждают до 0 °С. Кристаллы отсасывают, промывают небольшим ледяной количеством воды, а затем ацетоном.

Свойства. Оранжево-красные кристаллы в форме ромбов или шестиугольных пластинок, а иногда в виде более крупных бипирамид.

Если исходить из монованадата аммония, таким же образом можно получить **триванадат аммония $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$** .

6. Хром, молибден, вольфрам.

2.6.1. Получение хромкалиевых (хромаммониевых) квасцов. [6] с.202.

В стакан емкость 50 мл налить 25 мл воды и растворить в ней 2,5 г бихромата калия. К смеси прилить раствор концентрированной серной кислоты (в полуторном избытке по сравнению с теоретическим расчетом). Смесь охладить сначала до комнатной температуры, а затем поставить в воду со льдом и по каплям из капельной воронки приливать этиловый спирт до тех пор, пока раствор не примет фиолетовую окраску (в качестве восстановителя можно также использовать сернистый газ). Следить за тем, чтобы температура не доходила до 40 °С. Почему? По окончании приливания спирта раствор оставить до следующего занятия. Написать уравнения реакции.

Выпавшие кристаллы отфильтровать и высушить на фильтровальной бумаге. Выбрать хорошо образованный кристалл, прикрепить его с помощью тонкой нити или волоса к стеклянной палочке и опустить в маточный раствор. В течение нескольких дней наблюдать, как растет кристалл. Рассмотреть форму кристаллов хромкалиевых квасцов под микроскопом и сравнить с кристаллами алюмокалиевых квасцов. Что произойдет, если кристаллы алюмокалиевых квасцов опустить в насыщенный раствор хромкалиевых квасцов?

Что называется изоморфизмом?

(Аналогичным способом, учитывая растворимость, исходя из дихромата аммония можно получить хромаммонийные квасцы. Для полученных соединений можно снять спектры видимой области: пропускания для растворов или диффузного отражения для порошка. В случае хромкалиевых квасцов можно провести рН-метрическое титрование раствора квасцов 0,1 М раствором КОН.)

2.6.2. Получение триоксалатохрома (III) калия. [6] с.208.

Растворить 3 г оксалата калия и 7 г щавелевой кислоты 100 мл воды. К раствору добавить небольшими порциями при сильном перемешивании 2,5 г дихромата калия. По окончании реакции раствор упарить почти досуха и оставить для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отфильтровать и рассмотреть их в отраженном и проходящем свете. Написать уравнение реакции.

(Для полученного соединения можно снять спектр поглощения раствора, сравнить расчетные спектральные параметры с аналогичными для гесаакваона Cr(III) - квасцы.)

2.6.3. Хлорид гексааквахрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. [4] т.5, с.1586-1587.

(фиолетовый хлорид Рекуа)

а) В раствор 100 г нитрата хрома (III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 38%-ной HCl при охлаждении льдом пропускают газообразный HCl до тех пор, пока не закончится выпадение $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Кашицеобразную массу быстро отфильтровывают на большом стеклянном пористом фильтре и промывают небольшим количеством дымящей соляной кислоты. Кристаллы растворяют в разбавленной соляной кислоте (100 мл воды + 100 мл конц. HCl) и снова при охлаждении льдом осаждают пропусканием газообразного HCl. По окончании осаждения с осадка сливают зеленоватый раствор, а серо-синий хлорид три раза промывают путем декантации ацетоном и таким образом освобождаются от основного количества захваченной соляной кислоты и зеленого хлорида. Окончательно удаляют эти примеси, промывая продукт небольшим количеством ацетона на стеклянном пористом фильтре. Последние порции фильтрата должны быть бесцветными. Остатки ацетона удаляют промывкой абсолютным эфиром. В эксикаторе на H₂SO₄ соль освобождается от эфира и следов влаги. Выход ~72%.

б) Раствор 50 г зеленого гидрата хлорида хрома в 50 мл воды кипятят полчаса с обратным холодильником, причем изменения окраски раствора практически не наблюдается. Затем колбу охлаждают, поместив в баню с охлаждающей смесью, и пропуская газообразный HCl, периодически встряхивая колбу. При этом необходимо часто заменять охлаждающую смесь, с тем чтобы температура в колбе не поднималась выше 0 °С. После насыщения хлороводородом дают осесть на дно выпавшему мелкокристаллическому осадку и сливают с него сине-зеленый раствор. Осадок с помощью насыщенной на холоду соляной кислоты переносят на пористый стеклянный фильтр, быстро отсасывают, растирают на фильтре с ацетоном и промывают им до тех пор, пока не исчезнет зеленое окрашивание фильтрата. Как только весь ацетон, смачивающий осадок, испарится, соль растворяют в 20 мл воды; голубой раствор, если необходимо, фильтруют и в него при охлаждении холодной водой пропускают газообразный HCl до насыщения. Прекратив пропускание HCl, раствор помещают в баню с мелкоразмельченным льдом. Спустя некоторое время раствор становится почти бесцветным, а в осадок выпадают серо-голубые кристаллы хлорида. Кристаллы фильтруют через

стеклянный пористый фильтр, промывают ацетоном и сушат над H_2SO_4 . Выход 12 г.

в) 250 г хромовых квасцов растворяют в охлажденной соляной кислоте (1 л конц. HCl + 250 мл воды). Раствор фильтруют и при 10 - 15 °С насыщают газообразным HCl . При этом раствор становится почти бесцветным, и из него выпадает кристаллический продукт. Осадок отфильтровывают; с целью очистки его вновь растворяют в 175 мл воды и повторяют осаждение при 10 °С, как описано выше. Отфильтрованный осадок промывают сухим ацетоном и сушат над серной кислотой. Выход ~90 г.

Свойства. Серо-голубые кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Растворимы в воде (сине-фиолетовый раствор); хорошо растворимы в спирте; нерастворимы в ацетоне. Кристаллическая структура тригональная, пр.гр. $R\bar{3}c$ ($a = 11,90 \text{ \AA}$; $b = 11,97 \text{ \AA}$).

(Для полученного соединения можно снять спектр видимой области раствора (пропускание) или отражения на порошке.)

2.6.4. Хлорид пентааквахлорохрома (III) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. [4] т.5, с.1588.

Получение $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 26,8 г зеленого гидрата хлорида хрома $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют ~27 мл воды, оставляют при комнатной температуре на 24 часа и затем добавляют смесь 10 конц. H_2SO_4 с 4 мл воды. Сульфат осаждается довольно быстро в виде светло-зеленых табличек.

Получение $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Концентрированный водный раствор сульфата, охлажденный до 0 °С, вливают в эфир (также при 0 °С) при одновременном пропускании тока сухого газообразного HCl . Выход >87%.

Свойства. Светло-зеленый мелкокристаллический очень гигроскопичный порошок, хорошо растворимый в воде, спирте и ацетоне. От других изомеров он отличается растворимостью в смеси равных объемов эфира и дымящей соляной кислоты. В эфире, насыщенном HCl , не растворяется.

2.6.4. Хлорид дихлоротетрааквахрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [7] с.315. (Зеленый хлорид Рекуа).

В колбе кипятят 10 г CrO_3 с 40 мл концентрированной HCl в течение 1 ч (**под тягой!**); содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку для выпаривания и при нагревании насыщают хлороводородом, пропуская его через раствор. Примерно через 1 ч оставшуюся кашицеобразную массу отсасывают от жидкости и растворяют в равном количестве воды и еще раз насыщают хлороводородом. Через 3-4 ч выпавшие кристаллы вновь отсасывают и сушат в эксикаторе над серной кислотой в течение 2-3 ч.

Высушенный таким образом комплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взбалтывают с небольшим количеством сухого ацетона для удаления следов хлороводорода, промывают на фильтре сухим ацетоном и высушивают.

Продукт гигроскопичен, и потому хранить его в плотно закрытой склянке. Он несколько растворим в ацетоне.

(Для всех гидратов интересно сравнить спектры поглощения растворов и провести рН-метрическое титрование щелочью.)

2.6.7. **Тетратиоцианатодиаминхромат (III) аммония**
 $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Тетрароданодиаминхромат(III) аммония, соль Рейнеке). [4] т.5, с.1619.

Сплавляют NH_4SCN с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, плав выщелачивают водой. Для этого 200 г (2,625 моль) NH_4SCN осторожно нагревают в эмалированной посуде (объем ≤ 1 л). Нагревание следует проводить по возможности равномерно, применяя несколько горелок с небольшим пламенем, а нагреваемое вещество перемешивать с запаянной с одного конца стеклянной трубкой, в которую вставлен термометр. Температуру повышают до 145 - 150 °С, пока соль частично не расплавится. Продолжая перемешивать, вносят небольшими порциями (по 2 - 3 г) тесную смесь 42,5 г (0,169 моль) тонкорастертого $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 50 г (0,65 моль) NH_4SCN . После добавления 20 - 30 г смеси наступает довольно энергичная реакция, сопровождающаяся выделением аммиака: температура при этом повышается до 160 °С. Выключают горелки и

добавляют остаток смеси с такой скоростью, чтобы сохранялась температура ~ 160 °C.

Перемешивание продолжают в период охлаждения, одновременно счищая приставший твердый продукт со стенок сосуда. Еще теплым продукт растирают в порошок и в большом стакане обрабатывают 200 мл ледяной воды. Через 15 мин нерастворимый осадок по-возможности полно отделяют отсасывание от маточного раствора и, не промывая, вносят при перемешивании в 600 мл воды, нагретой до 60 °C и раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования.

При нагревании раствора выше 65 °C быстро происходит разложение, сопровождающееся голубым окрашиванием раствора и образованием HCN (**тяга!**). Горячий фильтрат помещают на ночь в холодильник и затем отфильтровывают выпавшие кристаллы. Маточным раствором повторно обрабатывают при 60 °C остаток от первого фильтрования и благодаря этому получают дополнительное количество кристаллической соли Рейнеке.

Путем упаривания маточного раствора до объема 60 - 70 мл при 40 - 50 °C под пониженным давлением можно получить еще ~3 г препарата.

Общий выход высушенной на воздухе соли Рейнеке составляет 60 -7- г, т.е. 52 - 57% теор.

Нерастворимый остаток после второй обработки (~ 30 - 35 г) состоит в основном из соли Морланда, т.е. тетратиоцианатодиаминахромата (III) гуанидиния.

Свойства. М 345.45 (моногидрат). Блестящие рубиново-красные пластинки, чувствительные к действию света. При высушивании при 100 °C теряют кристаллизационную воду и образуют ярко-красные кубики или ромбооктаэдр. Кристаллы обеих форм хорошо растворяются в холодной воде, спирте, ацетоне, а также в этилацетате, содержащем небольшое количество воды. Нерастворим в бензоле. В кипящей воде соль Рейнеке разлагается.

Примечание. Служит для выделения аминов, аминокислот, комплексных катионов и металлоорганических оснований, давая с ними труднорастворимые, большей частью хорошо кристаллизующиеся соли. Используется также в количественном анализе как реагент для определения меди и ртути (С.Мahr) и четвертичных ониевых катионов (F.Hein).

2.6.8. Октамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4] т.6, с.1894.

24,7 г продажного препарата гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1500 мл воды и раствор нагревают до кипения. При перемешивании медленно приливают суспензию 14,4 г MoO_3 в 500 мл воды, поддерживая температуру 8- 90 °С. Перемешивая еще 3 - 4 ч, пока весь MoO_3 не растворится. При необходимости раствор профильтровывают. Прозрачный раствор упаривают в ротационном испарителе до объема 300 - 400 мл. Раствор оставляют при комнатной температуре на 2 - 3 дня. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе. Выход 34 г.

Свойства. Большие бесцветные кристаллы, выветривающиеся на воздухе.

2.6.9. Мета -12-вольфрамат натрия $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [4] т.6, с.1895.

(Метавольфрамат натрия)

Способ 1. Раствор 20 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл воды нагревают до кипения и в него вносят порциями избыток желтой вольфрамовой кислоты $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Суспензию кипятят ~ 2 ч, причем кроме избытка вольфрамовой кислоты в осадок выпадают белые нерастворимые продукты. После кипячения и фильтрования раствора его pH равен ~ 3. Раствор упаривают на водяной бане и ставят для кристаллизации в эксикатор с H_2SO_4 .

Способ 2. В трехгорлой колбе с KPG-мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой нагревают до кипения раствор 40 г паравольфрамата натрия в 600 мл воды. В кипящий раствор по каплям прибавляют водную суспензию $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При попадании каждой капли в

водный раствор происходит появление желтой мути, которая за счет образования метавольфрамата почти сразу исчезает. Скорость падения капель устанавливают таким образом, чтобы при падении следующей капли раствор уже был совершенно прозрачным. Окончание реакции узнают по появлению не исчезающего желтого окрашивания и помутнения раствора. Добавляют еще некоторый избыток $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и смесь кипятят ~ 2 ч. После этого отфильтрованная проба раствора не должна давать осадка при добавлении нескольких капель разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Реакционную смесь фильтруют через стеклянный пористый фильтр G3 и затем через мембранный фильтр №4. Раствор упаривают на водяной бане до сиропообразной консистенции, охлаждают в бане со льдом и вызывают кристаллизацию путем трения стеклянной палочкой о стенку. Выпавшую соль отфильтровывают и высушивают в потоке воздуха.

Свойства. Бесцветные бипирамидальные тетрагональные кристаллы. Легко выветриваются, при выдерживании над H_2SO_4 теряют почти всю кристаллизационную воду. Хорошо растворим в воде.

2.6.10. **12-Вольфрамат натрия $\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$** . [4] т.6, с.1894.

(Паравольфрамат натрия В)

Способ 1. 20 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют при нагревании в 40 мл воды и нейтрализуют 2 н. HCl , используя лакмус в качестве индикатора. Для этого необходимо взять $\sim 23,5$ мл раствора HCl (или 1,2 моль HCl на моль Na_2WO_4). Раствор должен иметь рН 6,8. Для кристаллизации раствор при комнатной температуре выдерживают в вакуумном эксикаторе с H_2SO_4 .

Способ 2. К 1,5 М раствору $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при энергичном перемешивании прибавляют порциями из бюретки 5 н. HNO_3 . Образующийся студенистый осадок геля WO_3 при перемешивании должен раствориться. Прибавление кислоты продолжают до достижения рН 6. Раствор отфильтровывают от коллоидных частиц на мембранном фильтре №4 и оставляют для кристаллизации при комнатной температуре. Кристаллы

отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают на стеклянном пористом фильтре путем просасывания воздуха. В течение нескольких дней кристаллы выдерживают на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Свойства. Большие прозрачные или молочно-белые, триклинные кристаллы.

2.6.11. **Оксопентахлормолибдат (V) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$.** [4] т.5, с.1649.

Способ 1.

а) *Приготовление раствора MoO_3 .* 100 г MoO_3 растворяют при нагревании в 500 мл соляной кислоты (d 1,16), упаривают до объема 250 мл, фильтруют и добавляют соляную кислоту до объема 500 мл.

б) *Электролитическое восстановление.* 75 мл полученного раствора разбавляют равным объемом воды и подвергают электролизу с платиновым платинированным катодом (с поверхностью 5 см²) при силе тока 2,5 А. В качестве анода служит гладкая свинцовая пластинка, погруженная в 5 н. HCl и отделенная от катодного пространства глиняной диафрагмой. Электролиз ведут до тех пор, пока на катоде не начнется выделение водорода.

Полученный красно-коричневый раствор упаривают в вакууме до объема 50 мл. К нему добавляют 9 г NH_4Cl в 30 мл воды и нагревают ~ 1 мин. В раствор при охлаждении пропускают хлороводород. Выпавшие изумрудно-зеленые кристаллы растворяют при 80 °С в возможно меньшем количестве воды и при охлаждении снова насыщают HCl.

Способ 2.

Смесь 2 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 15 мл конц. HCl при постоянном перемешивании нагревают до кипения и прибавляют 2 мл конц. иодоводородной кислоты. Раствор осторожно кипятят, пока иод весь не улетучится. Затем упаривают до состояния клейкой твердой массы, которую обрабатывают 15 мл конц. HCl, снова упаривают. Наконец клейкую массу растворяют в 15 мл кипящей конц. HCl. Образующийся светло-зеленый раствор концентрируют при слабом

кипении до объема 7 - 8 мл. Раствор охлаждают в смеси льда с поваренной солью и насыщают газообразным HCl. При этом выпадают светло-зеленые кристаллы, которые отфильтровывают и сушат над твердым КОН. Выход 2,5 г.

Свойства. М 325,32. Изумрудно-зеленые кристаллы октаэдрической формы. В воде растворяется, гидролизуясь и давая коричневый раствор. Парамагнитен, $\mu = 1,80$ м.Б. (30 °C).

(В способе 2 можно заменить иодоводородную кислоту стехиометрической навеской иодида аммония).

2.6.12. Гексахлоромолибат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_6]$.

Можно попробовать синтезировать аналогично методике 2.6.11. способ 2, увеличив количество восстановителя вдвое.

2.6.13. Пентахлороаквамолибдат (III) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. [4] т.5. с.1643.

Способ 1. Электролитическое восстановление раствора 10 г MoO_3 в 100 мл 8 н. HCl проводят в стакане на 600 мл, снабженном диафрагмой и ртутным катодом. Подвод тока к катоду осуществляется при помощи амальгмированной медной проволоки; в качестве катода используют угольный стержень. По окончании восстановления раствор, окрашенный в красный цвет (Mo(III)), осторожно отделяют от ртути путем декантации и упаривают в вакууме до объема ~ 50 мл. Затем прибавляют 6,2 г NH_4Cl в виде 10%-ного водного раствора и полученный раствор концентрируют при 70 °C под пониженным давлением, пока не начнется кристаллизация комплекса молибдена.

Способ 2. 3г $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и 2 г NH_4Cl смешивают с 50 мл 12 М HCl. Суспензию доводят до кипения и упаривают до объема ~ 10 мл. Образующийся прозрачный раствор красного цвета помещают по меньшей мере на 6 ч в баню со льдом. При этом выпадает кристаллический осадок кирпично-красного цвета, который отфильтровывают, промывают абсолютным этанолом и сушат в вакууме при 25 °C. Выход 75%.

Свойства. Кристаллы кирпично-красного цвета, устойчивые на воздухе при 25 °С; хорошо растворяются в воде; не растворяются в эфире. Водный раствор действует как сильный восстановитель.

(Синтез можно проводить подобно способу 1, используя восстановленный раствор аналогично 2.6.14.)

2.6.14. Получение гексахлоромолибдата (III) аммония.

Способ 1. [6] с.216-217.

Поместить в стакан емкостью 150 мл 5 г молибденовой кислоты ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), прилить к веществу 25 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Полученную смесь нагреть при перемешивании стеклянной палочкой на горелке (слабый огонь) через асбестовую сетку до полного растворения молибденовой кислоты и получения прозрачного раствора. Если раствор окажется мутным, профильтровать его через стеклянный фильтр.

Приготовить восстановитель — амальгамированный цинк. Для этого 7 г гранулированного цинка обработать (быстро) в конической колбе небольшим количеством (15 - 20 мл) 5н. раствора хлористоводородной кислоты и залить 0,5 л раствором хлорида или нитрата ртути в 1 н. растворе хлористоводородной (азотной) кислоты. Встряхивать или помешивать смесь в течение 10 - 15 мин, после чего промыть амальгамированный цинк сначала дистиллированной водой (**промывные воды, содержащие ионы ртути, в раковину не сливать!**), затем 1 н. раствором хлористоводородной кислоты. Необходимо следить за тем, чтобы цинк оставался покрытым жидкостью.

(Лучше использовать неамальгамированный цинк - новые гранулы).

Гранулированный цинк высыпать в раствор молибденовой кислоты и нагреть реакционную смесь на водяной бане до 30 °С. Поддерживать эту температуру до окрашивания раствора в красно-коричневый цвет (30 -50 мин).

Испытать раствор на присутствие соединений молибдена (V). Для этого в маленькой пробирке к красно-коричневому раствору прилить 2 - 3 мл

концентрированного раствора хлористоводородной кислоты. Если полученный раствор приобрел синее окрашивание, а при кипячении цвет его стал вишнево-красным, то соединения молибдена (V) отсутствуют.

Раствор, содержащий соединения молибдена (III), слить (декантировать) с гранулированного цинка в коническую колбу, добавить 2,5 г хлорида аммония и осторожно на асбестовой сетке с помощью горелки упарить до появления первых кристаллов. Охладить колбу со смесью до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отсосать на стеклянном фильтре № 1, промыть 5 н. раствора хлористоводородной кислоты, а затем небольшой порцией (3 - 5 мл) смеси 5 н. раствора хлористоводородной кислоты и этанола (1:1), затем дважды этанолом (по 3 - 5 мл) и, наконец, 3 мл эфира. Сухие кристаллы перенести в заранее взвешенный бюкс. Взвесить вещество. Рассчитать выход.

Способ 2. [4] т.5, с.1642 - 1643.

2,5 г $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ и 0,5 г NH_4Cl вносят в круглодонную колбу с 40 мл 12 М HCl . Кашицу нагревают до полного растворения, для чего обычно достаточно 20 мин. Нагревание прерывают и пропускают газообразный HCl , пока температура не опустится $\sim 50^\circ\text{C}$. Прибавляют 5 мл абсолютного этанола, раствор охлаждают в ледяной бане и в него продолжают пропускать HCl . После того как раствор полностью охладится и насытится HCl , колбу закрывают и оставляют в бане со льдом еще на 1 ч.

Розовые кристаллы отфильтровывают на воздухе и два раза промывают порциями по 10 мл абсолютного этанола. Окончательное высушивание производят в эксикаторе над KOH . Выход 1,95 г (70%).

Свойства. Розово-красные кристаллы, при комнатной температуре устойчивы на воздухе. Хорошо растворяются в воде.

2.6.15. а) $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$. Ж. неорг. химии, т.33, с.525-527.

Способ 1. 3,6 г ZnCl_2 растворить в 2 мл 12 М HCl , к раствору присыпать 1 г мелкорастертого $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, смесь нагреть до 60°C и перемешивать

в течение 2 ч в атмосфере CO_2 . После охлаждения реакционного раствора красный мелкодисперсный осадок отфильтровать, промыть небольшими количествами охлажденных до $0\text{ }^\circ\text{C}$ 12 М HCl , смесью 12 М HCl и этанолом, этанолом, диэтиловым эфиром. Выход 0,75 г (87%).

Способ 2. 10 г H_2MoO_4 растворить при нагревании в 40 мл 12 М HCl и восстановить гранулированным цинком до Mo(III) . Полноту восстановления проверить как в 2.6.14. Через полученный раствор пропустить хлористый водород в течение 4 ч (поглощается ~ 16 г HCl), добавить 55 г ZnCl_2 и 6 г растертого NH_4Cl и интенсивно перемешивать в течение 2 ч при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере CO_2 . После охлаждения раствора до $0\text{ }^\circ\text{C}$ осадок отфильтровать, промыть как и способе 1. Выход 8,7 г (50%).

Свойства. Красный кристаллический порошок, кристаллизуется в форме гексагональных пластинок. Решетка гексагональная: $a = 7,127\text{ \AA}$; $c = 16,960\text{ \AA}$. $\mu = 0,85 - 0,71$ м.Б. ($T = 292\text{ K}$). Растворим в водных растворах соляной кислоты.

б) Ацетат молибдена (II) $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$. [4] т.5, с.1656.

Способ 1. 0,5 г $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ растворить в 3 - 4 мл 2 М соляной кислоты, охладить до $0\text{ }^\circ\text{C}$ и добавить 3-4 гранулы цинка. В процессе восстановления окраска раствора становится вишнево-красной. Приготовить при $0\text{ }^\circ\text{C}$ насыщенный раствор ацетата натрия. К 5 мл раствора ацетата натрия прилить восстановленный раствор молибдена. Выпадает желтый осадок ацетата молибдена (II). Осадок отфильтровать и высушить.

Способ 2. Все операции проводят в атмосфере азота, очищенного от кислорода. В круглодонной колбе нагревают 2 г Mo(CO)_6 с избытком ледяной уксусной кислоты, к которой добавлено немного уксусного ангидрида. Образующийся при реакции ацетат осаждается в виде желтых кристаллов. Как только выделение CO и H_2 закончится (работу надо выполнять в хорошо работающем вытяжном шкафу !), нагревание прекращают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают в отсутствие воздуха и влаги, промывают теплым,

не содержащем воздуха этанолом, затем абсолютным эфиром и сушат в вакууме. Выход ~ 1,5 г.

Свойства. Желтые кристаллы, жадно поглощающие влагу с образованием гидрата зеленого цвета. Диамагнитны. Не растворяются практически во всех обычных растворителях. Даже в атмосфере защитного газа при комнатной температуре идет медленное разложение.

в) Октахлородимолибдат (II) тетракалия $K_4[Mo_2Cl_8]$. [4] т.5, с.1656.

100 мл конц. HCl в колбе Эрленмейера охлаждают до 0 °C и дополнительно насыщают газообразным HCl. Прибавляют 2 г димолибдентетраацетата (2.6.15. б) и 2,8 г KCl. Взвесь перемешивают в течение 1ч при 25 °C; при этом образуется светло-красный осадок $K_4Mo_2Cl_8$, который отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, промывают абсолютным спиртом и сушат в вакууме при 25 °C. Выход 2,4 г (80% теор.).

Свойства. Светло-красное кристаллическое вещество, не меняющееся на воздухе. Не растворяется в метаноле, этаноле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. В воде растворяется с разложением.

2.6.16. Хлорид молибдена MoO_2Cl_2

Смесь (предварительно прокаленных) хлорида натрия и оксида молибдена поместить в фарфоровую лодочку (удобнее брать избыток хлорида натрия по сравнению со стехиометрией). Лодочка помещается в начале длинной (~ 1 м) кварцевой (или тугоплавкого стекла) трубки. Через трубку пропустить медленный ток тщательно осушенного воздуха. Конец трубки с фарфоровой лодочкой нагревается воздушодувной горелкой (или газовой горелкой с насадкой, прикрыв сверху трубку куском асбеста). Светло-желтые кристаллы хлорида молибдена осаждаются вдоль трубки. Наличие синих или зеленых оттенков свидетельствует о следах влаги внутри системы. Полученный продукт легко извлекается из трубки длинной стеклянной палочкой, помещается в предварительно взвешенный бюкс. На воздухе

кристаллы достаточно быстро поглощают влагу, образуется более светлый моногидрат хлорида молибдена.

2.6.17. 6-Молибдохромат (III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4 - 7$).

[4] т.6, с.1901.

К нагретому до кипения раствору 12 г $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды прибавляют по каплям при перемешивании раствор 30 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 110 мл воды. При этом цвет раствора медленно меняется от зеленого до сиреневого. pH раствора поддерживают на уровне 4,5 путем добавления разб. H_2SO_4 . При охлаждении выкристаллизовывается соль розового цвета.

Свойства. М 1197,7 ($7\text{H}_2\text{O}$). Розовые четырехугольные пластинки или чешуйки. Хорошо растворяется в горячей воде.

(Для полученного препарата желательно получить спектр в видимой области: диффузного отражения для порошка или пропускания для раствора.)

7. Марганец

2.7.1. Манганат (VI) калия K_2MnO_4 . [4] т.5, с.1687.

10 г KMnO_4 и 30 г гидроксида калия в 50 мл воды кипятят в открытой колбе Эрленмейера на 250 мл до тех пор, пока раствор не окрасится в чисто зеленый цвет. К раствору добавляют воду до исходного объема раствора и ставят на лед. Выпавшие черно-зеленые с фиолетовым оттенком кристаллы собирают на фильтре из енского стекла, промывают при сильном отсасывании небольшим количеством 1 н. раствора гидроксида калия и сушат над фосфорным ангидридом. Соль можно перекристаллизовать из разбавленного раствора гидроксида калия с последующим упариванием раствора в вакууме.

Свойства. М 197,1. Растворимость ($20\text{ }^\circ\text{C}$) в 2 н. растворе гидроксида калия 224,7 г/л; в 10 н. растворе гидроксида калия 3,15 г/л. Кристаллическая решетка ромбическая, пр. гр. Pnma ($a = 7,66\text{ \AA}$; $b = 5,89\text{ \AA}$; $c = 10,33\text{ \AA}$).

2.7.2. Хлорид калия-марганца (III) K_2MnCl_5 . [4] т.5, с.1689.

Для получения K_2MnCl_5 5 г порошка $KMnO_4$ вносят при встряхивании в 50 мл ~ 40%-ного раствора соляной кислоты (d 1,19). Образующийся мелкий коричневый осадок при частом встряхивании постепенно растворяется; при этом наблюдается интенсивное выделение хлора. Реакционную смесь оставляют стоять в течение 2 ч, затем раствор сливают, отделяя таким образом от небольшого количества черного осадка K_2MnCl_6 . К темному красно-коричневому раствору приливают по каплям при помешивании концентрированный водный раствор KCl до тех пор, пока раствор не станет лишь слабоокрашенным. Кристаллический коричневый осадок K_2MnCl_5 отсасывают и сушат над гидроксидом калия.

2.7.3. 9-Молибдоманганат (IV) аммония $(NH_4)_6(MnMo_9O_{32}) \cdot 6H_2O$. [4] т.6, с.1905.

Способ 1. 30 г гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ растворяют в 300 мл воды. Этот раствор подкисляют серной кислотой до pH 4,5 - 4,0, после чего добавляют свежеприготовленный раствор 2,9 г $KMnO_4$ в 200 мл воды. Перемешивая раствор, его нагревают до 70-80 °C. Медленно по каплям (1 капля в 5 сек) прибавляют 3%-ный H_2O_2 до тех пор, пока фиолетовая окраска перманганата не перейдет в красно-коричневую. (Т.к. в процессе восстановления перманганата происходит уменьшение кислотности стоит добавить в раствор перекиси водорода необходимое количество кислоты.) Раствор фильтруют горячим. (Если это действительно необходимо.) Ставят на ночь в холодильник и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Их промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе. Выход 25 г.

Способ 2. Производят окисление Mn^{2+} в азотнокислом растворе молибдата действием пероксидисульфата.

Свойства. М 1646,7. Блестящие ромбовидные кристаллы с цветом от оранжево-красного до коричнево-красного. Хорошо растворяется в горячей воде.

(Наиболее интересными для этого вещества являются спектры видимой области: спектры пропускания раствора.)

2.7.4. 13-Ванадоманганат (IV) калия $K_7(MnV_{13}O_{38}) \cdot 18H_2O$. [4] т.6, с.1908.

Способ 1. 23,6 г V_2O_5 и 18,0 г K_2CO_3 вносят в 1000 мл воды и затем при перемешивании нагревают до 60-80 °С. Для ускорения растворения V_2O_5 добавляют 1 - 2 мл 30%-ного H_2O_2 . После того как все количество V_2O_5 растворится, избыток H_2O_2 разлагают кипячением и горячий раствор фильтруют. Горячий фильтрат подкисляют до pH 5-4, добавляя по каплям и при энергичном перемешивании 1 н. HNO_3 . К этому раствору, нагретому до 60-70 °С, медленно прибавляют по каплям, интенсивно перемешивая, два раствора: свежеприготовленный раствор перманганата калия (3,2 г $KMnO_4$ в 200 мл воды) и 100 мл 1%-ного H_2O_2 .

После прибавления растворов перемешивают еще в течение 15 мин, а затем упаривают раствор в ротационном испарителе до объема 400 - 500 мл, еще горячим фильтруют и оставляют фильтрат на ночь в холодильнике. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе. Выход 15 г.

Способ 2. 35,9 г KVO_3 растворяют в 1000 мл воды. К раствору добавляют по каплям 20 мл 1 н. HNO_3 . После этого прибавляют раствор 3,4 г $MnSO_4 \cdot H_2O$ в 20 мл воды и 10,8 г $K_2S_2O_8$, причем раствор перемешивают и поддерживают при температуре ~80 °С. Перемешивание и нагревание продолжают еще в течение 5-7 ч, пока раствор не упарится до объема ~300 мл. Горячий раствор фильтруют, затем к фильтрату прибавляют 40 мл 1 М раствора ацетата калия. Оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе.

Беря в качестве реагентов соли натрия или аммония, можно аналогичным образом получить 13-вандоманганаты (IV) натрия или аммония.

Свойства. М 1923,15. Блестящие октаэдрические кристаллы с цветом от оранжево-красного до коричнево-красного. Хорошо растворяются в горячей воде.

2.7.5. Получение тригидрата триоксалатоманганата (III) калия $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. [6] с.224-225.

15,75 г щавелевой кислоты растворить в 150 мл воды в стакане емкостью 250 мл, раствор нагреть на водяной бане до 70-75 °С. Всыпать небольшими порциями при перемешивании 3,15 г растертого перманганата калия, перемешивать реакционную смесь до обесцвечивания, затем добавить небольшими порциями 3,45 г K_2CO_3 . После этого смесь охладить при энергичном перемешивании до 4-5 °С. Все дальнейшие операции следует проводить в затемненном стакане. Соль окислять до образования трехвалентного марганца постепенным прибавлением 0,80 г растертого перманганата калия при перемешивании раствора в течение 10 мин (0-2 °С). К вишнево-красному раствору добавить половинный объем охлажденного льдом спирта и оставить на 2 ч для кристаллизации в охлаждающей смеси льда с поваренной солью. Выделившееся соединение быстро отфильтровать с помощью стеклянного фильтра, хорошо промыть охлажденным спиртом и эфиром. Полученные темно-красно-фиолетовые кристаллы высушить в затемненном эксикаторе над P_2O_5 . Хранить в темных банках. Чистые препараты без доступа света устойчивы при 20 °С и ниже в течение продолжительного времени.

(Наиболее интересен спектр данного соединения - d^4 : спектр пропускания раствора.)

8. Железо, кобальт, никель.

2.8.1. Приготовление безводного FeCl₃. [5] с. 108-109.

Безводный препарат получают хлорированием металлического железа.

Работу следует проводить под тягой.

В трубку из тугоплавкого стекла помещают 70 г не слишком тонкой железной проволоки, высушенной при 110 °С и охлажденной в эксикаторе (еще лучше использовать стружки железа Армко). Эту трубку присоединяют с помощью резиновой пробки к широкогорлой банке емкостью 1 л. Другой конец трубки соединяют с системой для осушки хлора, состоящей из промывалки с конц. H₂SO₄ и трубки с P₂O₅; склянка 2 является предохранительной на случай закупоривания трубки возгоняющимся FeCl₃. Из прибора вытесняют воздух хлором и нагревают трубку пламенем горелки, поддерживая ток хлора таким, чтобы в поглотительной склянке с раствором NaOH проходили лишь редкие пузырьки газа.

Образующийся FeCl₃ возгоняется в банку. Сразу же по окончании реакции банку отсоединяют и немедленно закрывают заранее приготовленной притертой пробкой.

Выход ~ 200 г (почти 100%). Для окончательной очистки FeCl₃ можно подвергнуть повторной возгонке в токе хлора, но и без этого препарат вполне пригоден для большинства целей.

Свойства. Безводный препарат — черно-коричневые кристаллические корки или большие пластинчатые кристаллы гексагональной системы, гранатово-красные в проходящем свете и зеленые с металлическим блеском в отраженном свете. Пл. 2,898 г/см³. При 309 °С препарат плавится в подвижную жидкость, кипящую при 319 °С с частичным разложением. Однако уже при 100 °С FeCl₃ заметно улетучивается. На воздухе жадно притягивает влагу и расплывается. Очень хорошо растворим в воде (47,9% при 20 °С, со значительным выделением тепла), хорошо растворим в этиловом спирте, глицерине, диэтиловом эфире и ацетоне, мало растворим в бензоле. Раствор FeCl₃ в некоторых органических растворителях на свету восстанавливается в

FeCl_2 , при этом растворитель окисляется или хлорируется, например FeCl_3 и этиловый спирт образуют FeCl_2 и ацетальдегид.

2.8.2. Получение соли Мора. [6] с.228.

1 г мелко нарезанной железной проволоки поместить в колбу и растворить при нагревании в рассчитанном количестве 2 н. серной кислоты (*для полноты протекания реакции необходим избыток кислоты*). Объем раствора поддерживать постоянным. После растворения металла профильтровать полученный раствор и упарить его до начала образования кристаллической пленки на поверхности. Какое вещество находится в растворе?

При нагревании приготовить насыщенный раствор сульфата аммония с таким расчетом, чтобы на 1 атом железа приходилась 1 молекула этой соли (*эквимольная смесь сульфатов*). Растворы сульфатов аммония и железа смешать горячими и оставить кристаллизоваться. Отфильтровать выделившиеся кристаллы на воронке Бюхнера (*лучше на стеклянном фильтре*), промыть небольшим количеством холодной воды и высушить на фильтровальной бумаге. Взвесить соль и рассчитать выход в процентах. (*Для количественного определения содержания железа (II) в полученном соединении можно провести перманганатометрическое титрование в кислой среде.*)

Растворить несколько кристаллов соли в воде и определить, какие ионы присутствуют в растворе. К какому классу соединений относится эта соль? Положить соль в баночку с хорошо подогнанной пробкой. Написать уравнения реакций.

2.8.3. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Способ 1. [6] с.234 - 235.

Вначале необходимо приготовить оксалат бария, для чего к раствору 1,5 г оксалата натрия в 40 мл воды прилить раствор 2,5 г дигидрата хлорида бария в

6 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера и промыть несколько раз холодной водой.

Для получения триоксалатоферрата (III) калия в стакан емкостью 500 мл поместить 1,25 г сульфата железа (III), полученный оксалат бария, 1,5 г оксалата калия и 30 мл воды. Нагревать смесь в течение нескольких часов на водяной бане, поддерживая постоянный объем. После отделения осадка сульфата бария упарить раствор до объема 5 мл и охладить. Кристаллы триоксалатоферрата(III) калия отфильтровать, промыть небольшим количеством воды, а затем спиртом и высушить в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Написать уравнения реакций.

Препарат следует защищать от солнечного света, сушку лучше проводить в темном месте. Как можно доказать, что полученный препарат является комплексным соединением? Часть кристаллов триоксалатоферрата (III) калия поместить на часовое стекло и поставить на солнечный свет. Что происходит с солью?

Способ 2. [7] с. 313-314.

В кипящий раствор 3,5 г кристаллического сульфата железа (II) в 10 мл воды добавляют небольшими порциями по 2 мл концентрированной азотной кислоты. Во время окисления выделяются оксиды азота, поэтому работу нужно проводить **под тягой**. Полноту окисления проверяют в отдельной пробе раствором красной кровяной соли. *(Можно сразу взять эквимольное количество соли железа (III) - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.)*

Затем полученный раствор разбавляют до 200 мл, приливают к нему избыток аммиака (до слабого запаха) и выпавший гидроксид железа отмывают 5—6 раз декантацией. После этого осадок гидроксида отфильтровывают через большой бумажный складчатый фильтр и промывают несколько раз небольшим количеством горячей воды до исчезновения сульфат-иона (*хлорид-иона*) в промывных водах. Влажный гидроксид железа вносят по частям в

нагретый до 35 - 40 °С раствор 4,5 г гидрооксалата калия в 10 мл воды до тех пор, пока гидрогель перестанет растворяться.

Растворение гидрогеля и все последующие операции следует вести в сосудах из темного стекла или выкрашенных черной краской, а лучше при красном освещении или в затемненном помещении, так как триоксалатоферрат (III) калия чувствителен к свету.

Раствор образовавшегося триоксалатоферрата (III) калия фильтруют и фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Выпадающие при охлаждении зеленые кристаллы отсасывают, промывают водой и спиртом и сушат в эксикаторе.

Хранить комплекс следует в темных склянках.

Способ 3. (Из подготовительного комплекта 30-ой международной химической олимпиады).

Навеску 9,0 г гидрата оксалата калия ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) поместить в 250 мл стакан, добавить 30 мл дистиллированной воды и нагреть для растворения (но не кипятить). Во втором маленьком стаканчике растворить 4,4 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в минимальном количестве холодной воды (10 - 15 мл). Добавить раствор хлорида железа в теплый раствор оксалата калия и перемешать раствор. Откристаллизовать продукт при охлаждении в бане со льдом (защитить раствор от яркого света). Выпавшие кристаллы отделить на стеклянном фильтре, промыть кристаллы 10 мл ацетона и в течение нескольких минут пропускать воздух через фильтр для осушки.

Перекристаллизация. Навеску 5,0 г полученного $K_3[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ поместить в маленький стакан, добавить 13 мл дистиллированной воды и нагреть на горелке до полного растворения вещества. Профильтровать полученный раствор (*на воронке для горячего фильтрования, но если это действительно необходимо*), промыть фильтр не менее чем 2 мл воды. Охладить раствор в ледяной бане и, когда продукт закристаллизуется, отфильтровать кристаллы, промыть их дважды 5 мл ледяной

дистиллированной воды. Сушить кристаллы протягиванием воздуха через фильтр. Перенести кристаллы в заранее взвешенный бюкс и сушить в шкафу при 50 °С 30 минут. Взвесить очищенный продукт

Анализ оксалатного комплекса.

Содержание воды. Взвесьте тщательно 1,00 г вещества в небольшом фарфоровом тигле. Поместите его в сушильный шкаф. Нагрейте до температуры 150 °С и выдержите до постоянного веса. Определите потерю массы при нагревании (%). Из полученных данных рассчитайте состав гидрата.

Анализ на содержание оксалат-иона и железа.

2 г оксалатного комплекса растворите в мерной колбе на 100 мл 1 М раствором H_2SO_4 и доведите до метки. Аликвоту 20 мл перенесите (пипеткой) в коническую колбочку на 100 мл, нагрейте до 60 °С и оттитруйте 0,04 М раствором KMnO_4 до появления не исчезающей розовой окраски (*из полученных данных рассчитайте содержание оксалат-ионов*).

В охлажденный раствор после титрования внесите несколько гранул цинка (~ 10) и, перемешивая вращением колбы раствор, восстановите железо (III). Полноту восстановления можно контролировать отбором проб (касанием стеклянной палочкой) с роданидом калия (KNCS). После завершения восстановления раствор перелить в другую колбочку, цинк промыть 1 М раствором серной кислоты, промывные растворы объединить с восстановленным раствором. Снова провести титрование 0,04 М раствором KMnO_4 до устойчивой розовой окраски (*из полученных данных рассчитать содержание железа в препарате*).

2.8.4. 6-Молибдоферрат (III) аммония $(\text{NH}_4)_3(\text{FeMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=5-10) [4]
т.6, с. 1903-1904.

В двухлитровом стакане растворяют 30 г гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 600 мл воды. Раствор нагревают до 45 °С и затем нагревание прекращают. К раствору при энергичном помешивании прибавляют

по каплям раствор 9 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Каждая следующая капля должна попадать в раствор лишь после растворения желтого осадка, образовавшегося при попадании предыдущей капли. Раствор при этом не должен охлаждаться ниже 40 °С. Раствор фильтруют через складчатый фильтр и оставляют на 1—2 дня при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды.

Свойства. Белые кристаллы. Водные растворы разлагаются при нагревании выше 45 °С. Свободная кислота неустойчива, ее можно получить только в виде очень разбавленных растворов.

2.8.5. Хлорид гексаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. [4] т.5, с.1778.

К смеси 240 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 160 г NH_4Cl добавляют 200 мл H_2O . Смесь встряхивают до полного растворения, добавляют 4—5 г активированного угля, 500 мл конц. аммиака и пропускают в раствор сильный ток воздуха, пока цвет раствора из красного не станет желто-коричневым. Надо, однако, регулировать скорость потока воздуха для того, чтобы не понизить содержание аммиака в растворе. Потери аммиака можно компенсировать путем добавления конц. аммиака.

Выпавший $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ отфильтровывают вместе с активированным углем, осадок растворяют при нагревании в 1 - 2%-ной соляной кислоте. Раствор фильтруют горячим, добавляют 400 мл конц. HCl и охлаждают до 0 °С. Осадок фильтруют, промывают 60%-ным спиртом и сушат при 80 - 100 °С. Выход 85%.

Свойства. Винно-красные или коричнево-красные кристаллы. Растворимость в воде 0,152 (0 °С); 0,26 (20 °С); 0,42 (46,6 °С) моль/л. При кипячении водного раствора образуется $\text{Co}(\text{OH})_2$. d 1,710.

2.8.6. Получение пентаамминхлорокобальта (III) хлорида $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. (подготовительное задание 30-ой МХОШ).

Растворяют 10,0 г хлорида аммония в 60 мл концентрированного водного раствора аммиака (**под тягой!**) в 500 мл колбе Эрленмейера. При непрерывном перемешивании раствора на магнитной мешалке добавляют 20 г тонкорастертого гексагидрата хлорида кобальта маленькими порциями.

При непрерывном перемешивании в полученный коричневый раствор медленно добавляют 16 мл 30%-ного раствора пероксида водорода (по каплям). После завершения всех процедур медленно добавляют 60 мл концентрированной соляной кислоты.

Продолжая перемешивание, нагревают раствор до 85 °С и выдерживают 20 мин; затем охлаждают раствор до комнатной температуры и фильтруют осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Промывают 40 мл ледяной воды несколькими порциями, затем 40 мл холодной 6 М HCl. Сушат продукт при 100 °С в течение нескольких часов. Выход ~18 г вишневого продукта.

Этот комплекс может быть перекристаллизован с хорошим выходом из кипящей воды в виде небольших темно-вишневых кристаллов.

Свойства. М 250,47. Рубиново-красные кристаллы. Растворимость в воде 0,0089 (0 °С); 0,0225 (25 °С) и 0,040 (50 °С) моль/л. В присутствии соляной кислоты растворимость уменьшается; в 10%-ной соляной кислоте при 25 °С раствор имеет концентрацию 0,00067 моль/л. При кипячении нейтрального водного раствора выделяется $\text{Co}(\text{OH})_2$. При нагревании сухой соли при высокой температуре образуется CoCl_2 . d 1,783. Кристаллическая структура ромбическая, пр.гр. Pnma ($a = 13,34 \text{ \AA}$; $b = 10,33 \text{ \AA}$; $c = 6,73 \text{ \AA}$). [4] т.5, с.1781.

2.8.7. **Гексанитритокобальтат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$** . [4] т.5, с.1786.

(комплекс Фишера)

150 г NaNO_2 растворяют в 150 мл воды (*горячей?*), раствор охлаждают до 50—60 °С (при этом выделяется небольшое количество NaNO_2), добавляют 50 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а затем при встряхивании порциями — 50 мл 50%-ой CH_3COOH и в течение получаса пропускают сильный ток воздуха. Через 2 ч отфильтровывают коричневый осадок, причем фильтрат должен быть

прозрачным. Осадок перемешивают с ~50 мл воды (нагретой до 70—80 °С), и нерастворившийся $K_3[Co(NO_2)_6]$ отфильтровывают на небольшом фильтре и фильтраты от этого и предыдущего фильтрований объединяют. В объединенный раствор (~300 мл) приливают 250 мл 96%-ного спирта и оставляют на несколько часов для выпадения осадка, который отсасывают через стаканчик с фильтрующим дном досуха, промывают 4 раза 25 мл спирта, затем 2 раза эфиром и сушат на воздухе. Выход 50—53 г (75%).

Высаливание спиртом очень целесообразно. Чистый продукт при растворении в воде образует прозрачные растворы. При осаждении спирт добавляют из промывалки, причем колбу с осадком сильно взбалтывают, чтобы получить не слишком мелкокристаллический осадок.

Свойства. Желтый кристаллический порошок. Легко растворяется в воде, хуже — в спирте и эфире. Водный раствор неустойчив, вещество разлагается на HNO_2 и HNO_3 .

Гексанитрокобальтат (III) калия. [6] с.231.

К раствору соли кобальта (II) прилить немного уксусной кислоты и избыток нитрита калия. Смесь подогреть. Какой газ при этом выделяется? Что выпадает в осадок? Написать уравнение реакции. Какое координационное число у кобальта в этом соединении? *Каким атомом координирует нитрит-ион к кобальту?*

2.8.8. Иодид гексаамминокобальтат (II) $[Co(NH_3)_6]I_2$. [4] т.5, с.1779.

$CoCO_3$ нейтрализовать конц. раствором HI . Полученный раствор упаривают, выпавшие кристаллы промывают небольшим количеством воды и осторожно сушат сначала при 100 °С, а затем при 130 °С. Полученный CoI_2 порциями по 1 г очищают возгонкой в вакууме при 575 °С. Сублиматом, в котором наряду с черным α - CoI_2 содержатся следовые количества желтого β - CoI_2 , нагружают фарфоровую лодочку и помещают в трубку из жаростойкого стекла (супремакс). После возгонки часть трубки с лодочкой и остатками от

возгона отрезают; над CoI_2 пропускают NH_3 , высушенный предварительно над KOH и металлическим натрием. При этом черный CoI_2 переходит в розовый $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$. Полученное вещество, чувствительное к кислороду и влаге воздуха, извлекают в сухой камере в атмосфере чистого N_2 и хранят в трубке Шленка.

Свойства. Розовые кристаллы. Вещество несколько менее чувствительно к влаге воздуха, чем $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. d 2,096. Кристаллическая структура кубическая, типа K_2PtCl_6 , пр.гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($a = 10,914 \text{ \AA}$).

Получение из раствора. К раствору соли Co(II) добавить концентрированный раствор соли аммония, раствор концентрированного аммиака и затем концентрированный раствор иодида калия.

2.8.9. **6-Молибдокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3(\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$** [4] т.6, с.1904. (Структура Андерсена).

Раствор 121 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл воды подкисляют до pH 4,5 путем добавления по каплям при интенсивном перемешивании конц. HNO_3 . Затем прибавляют по каплям при перемешивании раствор 23 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл воды. Образующийся осадок снова переводят в раствор, добавляя немного конц. HNO_3 . После этого приливают раствор 30 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 35 мл воды и смесь нагревают. При этом может образоваться синий осадок, растворяющийся однако при дальнейшем нагревании. Цвет раствора медленно меняется от красного до зеленого. Раствор кипятят до прекращения выделения кислорода, фильтруют в горячем состоянии через стеклянный пористый фильтр и оставляют на 2—3 недели при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают несколькими небольшими порциями холодной воды и высушивают на воздухе. Выход 39 г.

Свойства. М 1227,53. Зеленовато-синие кристаллы, теряющие воду при выветривании на воздухе и переходящие при этом в зеленый порошок. Водный раствор соответствующей гетерополикислоты получают путем ионного обмена.

Персульфат натрия довольно редкий реактив. Более доступен персульфат аммония или калия. Можно проводить окисление раствором перекиси водорода. Для полученного соединения интересно снять спектры пропускания раствора или (и) спектр отражения порошка.

2.8.10. 10-Молибдодикобальтат (III) аммония $(\text{NH}_4)_6(\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{30})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. [4]
т.6, с.1906.

75 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 225 мл воды. К этому раствору прибавляют раствор 15,5 г $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл воды. В полученный красный раствор вносят 30 г активированного угля в виде зерен и 100 мл 18%-ного H_2O_2 . Смесь нагревают до кипения и кипятят до прекращения выделения кислорода. Образовавшийся темно-зеленый раствор отфильтровывают в горячем состоянии от активированного угля. Фильтрат помещают в холодильник при 0—3 °С. Выпавшие темно-зеленые кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе. Выход 45 Г.

Свойства. М 1959,3. Темно-зеленые кристаллы, хорошо растворяющиеся в воде. Соль может быть разделена на оптические изомеры.

2.8.11. Получение гексаамминникель (II) хлорида. [6] с.234.

Растворить 25 г нитрата никеля в возможно малом количестве воды и добавить такое количество 25%-го аммиака, чтобы выпавший вначале осадок полностью растворился. Если исходная соль была недостаточно чистой, в осадке могут остаться гидраты оксидов железа, алюминия, марганца и свинца. Профильтровать раствор. Добавить насыщенный при 25-30 °С раствор хлорида аммония и 2 н. раствор аммиака до полноты осаждения гексаамминникель (II) хлорида. Выпавший осадок тотчас же отфильтровать на воронке Бюхнера и промыть 2 раза раствором осадителя, затем концентрированным раствором аммиака, смесью спирта и концентрированного раствора аммиака (1:1) и,

наконец, чистым 96%-м раствором спирта. Сушить полученный препарат следует при температуре не выше 100 °С. Доказать, что приготовленное вещество является комплексным соединением.

К концентрированному раствору нитрата никеля добавить избыток аммиака. Полученный раствор разделить в четыре пробирки и добавить в них концентрированные растворы: сульфата аммония, хлорида аммония, бромида аммония(натрия), иодида калия. Сравнить количества выпавших осадков.

2.8.12. Ортопериодат никеля-натрия $\text{NaNiO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. [4] т.5, с.1791.

Суспензию 5 г $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ в 100 мл воды нагревают на водяной бане и добавляют по каплям 6 н. серной кислоты до полного растворения осадка. Раствор разбавляют до объема 250—300 мл, нагревают до кипения и добавляют к нему раствор 2 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл воды. Полученный раствор доводят до кипения и при равномерном перемешивании в течении часа прибавляют 8 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ порциями по 0,4 г. В результате окисления зеленый цвет раствора постепенно переходит в красный. Выделяются темно-красные, иногда черные кристаллы с металлическим блеском, образующие зеркало на стенках сосуда. Кристаллы фильтруют на воронке с фильтрующим дном и 8—10 раз промывают горячим 1%-ным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ порциями по 10 мл. Остатки персульфата удаляют промыванием 1—2 раза горячей водой. Продукт 24 ч сушится на воздухе. Выход 1,05 г.

Свойства. Очень плохо растворяется в холодной воде, разлагается при нагревании. На воздухе имеет запах озона.

2.8.13. 9-Молибдоникколат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_6(\text{NiMo}_9\text{O}_{32}) \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$. [4] т.6, с.1906.

Раствор, содержащий NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в молярном соотношении 1:1, прибавляют по каплям к рассчитанному количеству 10%-ного раствора гептамолибдата аммония, нагретого до 95 °С. При интенсивном

перемешивании раствор кипятят в течение 5 мин, быстро фильтруют и охлаждают. Соль содержит небольшую примесь катионно-связанного никеля. Для получения натриевой соли, свободной от таких примесей, концентрированный раствор аммониевой соли пропускают через катионообменник в Na^+ форме.

Свойства. М 1659,3. Темно-красные кристаллы, сходные по структуре с 9-молибдоманганатом аммония.

9. Медь, цинк, кадмий.

2.9.1. Галогениды меди (I). [6] с. 239.

Хлорид меди (I).

Растворить 1 г хлорида меди (II) в 12 мл воды. К раствору прилить 2 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и внести 1,5 г меди в виде мелких кусков тонкой проволоки или стружек. Реакционную смесь нагревать (добавляя воду, чтобы объем раствора был постоянным) до тех пор пока, проба раствора, внесенная в пробирку с чистой водой, перестанет окрашивать воду в голубой цвет. Когда реакция закончится, перелить раствор в стакан с 50 мл холодной воды. Что наблюдается?

Выпавший хлорид меди (I) отфильтровать, промыть сначала водой, затем 2-3 раза спиртом и испытать отношение соли к концентрированной горячей хлористоводородной кислоте и к 25%-му раствору аммиака. Хлороводородный и аммиачный растворы оставить стоять на воздухе. Что наблюдается?

Бромид меди (I).

Приготовить 10 мл 20%-го водного раствора бромида меди (II), нагреть и пропустить в него ток диоксида серы. Какое вещество выпадает в осадок? Кристаллы отфильтровать, промыть водой и высушить в вакуум-эксикаторе над гидроксидом калия.

В 3 пробирки насыпать небольшое количество бромида меди (I) и испытать действие на него воды, и концентрированной хлористоводородной кислоты и аммиака.

Иодид меди (I).

Слить одинаковые объемы 1 н. растворов сульфата меди и иодида калия. Что наблюдается? Припустить ток сернистого газа. Как изменяется цвет раствора? Написать уравнения реакций.

Полученное вещество отфильтровать и промыть водой. Поместить небольшое количество иодида меди в 3 пробирки и прилить в одну из них раствор аммиака, во вторую — концентрированную хлористоводородную кислоту, третью осторожно нагреть на газовой горелке. Как объяснить изменение окраски иодида меди при нагревании? Как объяснить неустойчивость иодида меди (II)?

Общим методом синтеза галогенидов меди (I) может быть восстановление в кислой среде сульфата меди (II) сульфитом натрия в присутствии избытка соответствующего галогенида. Полученный раствор постепенно разбавляется водой до полного осаждения галогенида.

2.9.2. Получение комплексной аммиачной соли меди (II). [6] с.240.

Растворить 0,5 г мелко растертого пентагидрата сульфата меди (II) в 12,5 мл 15%-го раствора аммиака. При наличии мути раствор профильтровать. К фильтрату медленно прилить 7,5 мл спирта и оставить на несколько часов в холодное место. Выпавшие кристаллы отфильтровать, промыть сначала смесью спирта и концентрированного раствора аммиака (1:1), а затем спиртом и эфиром; высушить при комнатной температуре. На какие ионы диссоциирует в растворе полученное вещество? Рассмотреть строение комплекса с точки зрения метода валентных связей.

Несколько кристаллов полученной соли растворить в небольшом количестве воды. Раствор разлить в 2 пробирки, в одну из них добавить 1-2 мл

гидроксида натрия, в другую — сероводородной воды. Что наблюдается? Как можно объяснить различное действие раствора гидроксида натрия и сероводорода на раствор полученной соли?

2.9.3. Гидроксид тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. [7] с. 318.

Чистые медные стружки или проволоку помещают в колбу и заливают концентрированным аммиаком. Через раствор пропускают в течение нескольких часов воздух, очищенный от CO_2 . Для этого его предварительно пропускают через промывалку с раствором NaOH или через колонку с NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Полученный темно-синий раствор выпаривают в фарфоровой чашке на открытом пламени горелки, а затем переливают в колбу и выпаривают в ней при 60—70 °С, пропуская слабый ток аммиака, получаемый нагреванием концентрированного раствора аммиака.

Выпавшие синие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера (на стеклянном фильтре).

Гидроксид тетраамминмеди (II) можно также получить растворением свежееосажденного гидроксида меди в концентрированном растворе аммиака.

Гидроксид тетраамминмеди (II) — темно-синий кристаллический порошок ромбической структуры, $T_{\text{разл.}} = 150^\circ\text{C}$.

Возможный путь получение тетраамминмеди (II) - взаимодействие концентрированного раствора аммиака с активной формой оксида меди (II), полученной низкотемпературным разложением основного карбоната меди (II).

2.9.4. Диоксалатocupрат (II) калия, дигидрат $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [4] т.4, с.1082.

Раствор 12,5 г (50 ммоль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды нагревают до 90 °С и при интенсивном перемешивании быстро добавляют в нагретый же до 90 °С

раствор 36,8 г (200 ммоль) $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ в 100 мл воды. Смесь охлаждают на водяной бане до 10 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, тотчас же промывают 25 мл холодной воды и сушат в течение 12 ч в печи при 50 °С. Выход 17,1 г (97%).

Свойства. Растворимое в теплой воде вещество. В растворе медленно разлагается до CuC_2O_4 (осадок); разложение ускоряют сильные кислоты. Очень слабо растворимо в органических растворителях. Свыше 150 °С быстро теряет воду; при 260 °С полностью разлагается.

Анализ полученного соединения.

1. *Содержание гидратной воды. Навеска (~1г) в фарфоровом тигельке выдерживается в сушильном шкафу при 250-160 °С до постоянного веса. Содержание воды рассчитывается по потере массы.*

2. *Определение оксалат-ионов. Навеску вещества (взятую с максимальной точностью) перенести в мерную колбу на 100 мл, добавить немного воды. Полученную суспензию растворить добавлением раствора аммиака, довести раствор дистиллированной водой до метки. Аликвоту перенести в коническую колбу для титрования, добавить избыток 5н.серной кислоты и оттитровать стандартизированным раствором перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски раствора. Раствор, полученный после титрования перманганатом, использовать для определения содержания меди (II).*

3. *Определение содержания меди (II). В раствор, оставшийся после титрования перманганатом, добавить избыток иодида калия и выдержать раствор в затененном месте 5 мин. Выделившийся иод оттитровать стандартизированным раствором тиосульфата натрия, добавив раствор крахмала к завершению титрования.*

2.9.5. Карбонат цинка $ZnCO_3$. [4] т.4, с.1127.

Способ1.

К 100 мл охлажденного до 3 °С 0,1 М раствора ZnSO_4 приливают при перемешивании 300 мл охлажденного до той же температуры 1 н. раствора KHCO_3 , насыщенного диоксидом углерода. В течение первых 3—4 дней температуру поддерживают ниже 10 °С и затем в течение еще 2—3 дней — на уровне ~20 °С до тех пор, пока объемистый в начале осадок не превратится в мелкокристаллический. Затем его промывают несколько раз водой по методу декантации. При этом необходимо удалить хлопья, плавающие в находящейся над осадком жидкости. На фильтре препарат промывают до отсутствия в промывной жидкости следов сульфата. В заключение препарат высушивают при комнатной температуре в эксикаторе или при 130 °С.

Способ 2.

Синтез осуществляют под давлением диоксида углерода при обычной температуре в течение короткого времени. Образуется кристаллический карбонат цинка. 10 мл концентрированного раствора ZnCl_2 замораживают в трубке для запаивания с помощью сухого льда. К раствору добавляют в четырехкратном избытке твердый KHCO_3 и 10 мл H_2O . Затем к смеси добавляют несколько кусков сухого льда, при охлаждении запаивают трубку и оставляют ее стоять при комнатной температуре до тех пор, пока ее содержимое не растает. После этого температуру трубки поддерживают при 130 °С в течение 2 ч.

При отклонении от указанных методик образуются основные карбонаты.

Свойства. Бесцветное вещество. При кипячении с водой переходит в основную соль. При 140 °С начинается разложение; при 295,5 °С давление CO_2 составляет 700 мм рт.ст. В 100 мл воды растворяется $5,7 \cdot 10^{-5}$ г соли. d 4,4 (пикнометр.); d 4,51 (рентген.). Кристаллическая структура гексагональная, типа кальцита ($a = 4,65 \text{ \AA}$; $c = 15,03 \text{ \AA}$). Легко растворяется в кислотах.

2.9.6. Ацетат-оксид цинка $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ [4] т.4, с.1128.

100 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревают до 75—80 °С с 91 г воды. К прозрачному раствору добавляют 42,5 г ZnO , смесь выдерживают 30 мин при 90 °С, после чего медленно выпаривают в сушильном шкафу досуха (при 150 °С в течение 12 часов). После охлаждения смесь размельчают и экстрагируют обезвоженным бензолом в аппарате Сокслета в течение 12—18 ч. Экстрагированный продукт перекристаллизовывают из бензола.

Свойства. Октаэдрические бесцветные кристаллы. Кристаллическая структура кубическая. ($a = 16,43 \text{ \AA}$). $t_{\text{пл.}} = 252 \text{ °С}$. Гидролизуетея в присутствии воды и влажного воздуха.

2.9.7. Гидроксид цинка $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$. [4] т.4, с.1118.

Способ 1.

70 г ZnCl_2 растворяют в 1000 мл дистиллированной воды. После добавления 500 мл 2 н. раствора NaOH гидроксид цинка выпадает в виде геля, который затем отсасывают и промывают дистиллированной водой. Осадок, еще содержащий посторонние ионы, снова растворяют в смеси 2000 мл концентрированного (10 М) раствора аммиака и 1500 мл воды. После этого аммиак удаляют при пониженном давлении и температуре максимум 50 °С, получают белый мелкокристаллический $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$, который затем отфильтровывают, промывают и сушат в эксикаторе до постоянной массы. Более совершенные кристаллы получают тогда, когда аммиак медленно отсасывают при более низкой температуре (5 °С) либо раствор оставляют над конц. H_2SO_4 .

Способ 2.

Растворением ZnO в концентрированном растворе аммиака в атмосфере азота с последующим фильтрованием получают прозрачный раствор, который обрабатывают по способу 1. По возможности следует работать в полиэтиленовых сосудах.

Свойства. Бесцветные кристаллы, устойчивые в равновесии с водой при 39 °C. d 3,03/ Кристаллическая структура ромбическая (пр.гр. $P2_12_12_1$; $a = 5,17$ А; $b = 8,55$ А; $c = 4,93$ А). Наряду со стабильной ϵ -формой существуют еще пять кристаллических форм $Zn(OH)_2$, которые неустойчивы и переходят в ϵ - $Zn(OH)_2$.

2.9.8. Гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$. [4] т.4, с.1135.

Способ 1. Получение крупно кристаллической формы.

10 г CdI_2 растворяют в 200 мл воды, затем добавляют 320 г КОН, не содержащего карбонат, и нагревают до тех пор, пока образующийся сначала $Cd(OH)_2$ снова не растворится; это происходит при ~ 135 °C. Смесь нужно постоянно перемешивать; в противном случае нижние слои жидкости нагреваются до столь высокой температуры, что $Cd(OH)_2$ частично превращается в черный CdO , который лишь с трудом может быть переведен обратно в раствор. Основная часть $Cd(OH)_2$ выделяется в виде кристаллов при медленном охлаждении жидкости. Однако некоторое количество гидроксида остается в растворе даже после полного охлаждения. Его можно выделить в аморфной форме, если в раствор долить равный объем воды. Поэтому для отделения $Cd(OH)_2$ необходимо дать раствору постоять в течение 12 ч и только после этого обрабатывать водой.

Способ 2.

В кипящий, освобожденный от карбоната раствор гидроксида натрия (концентрация 0,82 н.) добавляют по каплям при встряхивании горячий водный раствор, содержащий эквивалентное количество нитрата кадмия. Мелкокристаллический осадок промывают горячей водой методом декантации до тех пор, пока в фильтрате больше не будет обнаруживаться нитрат-ион. Затем осадок высушивают в вакууме над P_2O_5 при 60 °C. Все операции следует проводить при исключении доступа CO_2 .

Свойства. Гексагональные бесцветные листочки с перламутровым блеском. d 4,79. Кристаллическая структура гексагональная; тип подобный CdI_2 ($a = 3,496 \text{ \AA}$; $c = 4,702 \text{ \AA}$). Растворяется в кислотах и растворах NH_4Cl . В 100 мл воды при 25°C растворяется 0,26 мг $\text{Cd}(\text{OH})_2$, в 100 мл 5 н. раствора NaOH — 0,13 г. При нагревании выше 130°C отщепляется вода.

2.9.9. Карбонат кадмия CdCO_3 . [4] т.4, с.1141-1142.

Способ 1.

К раствору CdCl_2 быстро приливают раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образующийся осадок снова растворяют, добавляя раствор аммиака. Если затем жидкость нагревать на водяной бане в открытом сосуде, то образуются блестящие кристаллы CdCO_3 .

Способ 2.

В ампулу для нагревания при высоком давлении с толщиной стенок 3 мм, диаметром 25 мм и длиной ~50 см наливают раствор 0,01 моль CdCl_2 в 30 мл воды и 0,3 мл концентрированной соляной кислоты. Туда же помещают содержащий 0,02 моль мочевины небольшой стеклянный стаканчик на длинной стержне, упирающимся в дно трубки таким образом, чтобы сам стаканчик находился в поперек жидкости. Ампулу запаивают и нагревают в течение 18—24 ч при 200°C . Выход почти количественный.

Свойства. Белое вещество. d 4,258. Кристаллическая структура гексагональная, тип кальцита (пр.гр. $R\bar{3}c$; $a = 4,920 \text{ \AA}$; $c = 16,298 \text{ \AA}$). Немного растворяется в воде; растворяется в кислотах. Давление разложения 77 мм рт.ст. (321°C), 760 мм рт.ст. (357°C).

2.9.10. Аммиакаты кадмия.

К раствору соли кадмия (нитрат, хлорид, сульфат) добавить концентрированного раствора аммиака до полного растворения образующегося в начале осадка. Полученный раствор разделить на четыре

части, к которым добавить концентрированные растворы сульфата аммония, хлорида аммония, бромида калия, иодида калия. Сравнить количество выпавших осадков.

Использованная и рекомендуемая литература.

1. Справочник химика. (Второе издание). “Химия”, Москва, Ленинград, 1965 (т.1 - строение неорганических соединений, т.2 - свойства неорганических соединений, т.3 - растворимость, температурная зависимость растворимости, равновесные гидратные фазы.)
2. Справочник по растворимости, т.1 (книга 1 и 2), издательство АН СССР, Москва, ленинград, 1962.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов (справочник), “Наука”, Ленинград.
4. Руководство по неорганическому синтезу (под редакцией Г.Брауэра), (в шести томах), “Мир”, Москва, 1985.
5. Ю.В.Корякин, И.И.Ангелов. Чистые химические вещества (руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов). Москва, “Химия”, 1974.
6. Практикум по неорганической химии (под ред.В.П.Зломанова), изд-во МГУ, 1994.
7. И.Г.Горичев, Б.Е.Зайцев, Н.А.Киприянов, Р.Г.Ключников, Д.Н.Громов, “Руководство по неорганическому синтезу”, Москва, “Химия”, 1997.
8. В.Ф.Тикавый, Т.П.Адамович, Г.И.Васильева, А.Р.Улазова, “Практикум по неорганической химии”, изд.”Вышэйшая школа”, Минск, 1969.
9. Ф.М.Рапопорт, А.А.Ильинская, “Лабораторные методы получения чистых газов”, “Госхимиздат”, М., 1963.